



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA**



**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
MECÂNICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**A influência da adição de caulim, quartzo e feldspato
potássico na formulação de massas cerâmicas para telhas:
Modelo Estatístico**

JANIARA FERREIRA DE ARAÚJO

**Orientador: Prof. Dr. Eng. Rubens Maribondo do Nascimento
Co-orientador: Prof. Ph.D Antonio Eduardo Martinelli**

**Natal
2008**

JANIARA FERREIRA DE ARAÚJO

**A influência da adição de caulim, quartzo e feldspato
potássico na formulação de massas cerâmicas para telhas:
Modelo Estatístico**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, do Centro de Tecnologia, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Tecnologia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Eng. Rubens Maribondo do Nascimento
Co-orientador: Prof. Ph.D Antonio Eduardo Martinelli

Natal
2008

Dedico este trabalho aos meus pais,
Ivanildo e Maria Aparecida que
priorizaram a educação de seus filhos.
E aos meus irmãos Janaína e Raulyson,
pelo incentivo e companheirismo.

AGRADECIMENTOS

À Deus por ter me dado forças para a concretização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Rubens Maribondo que, como orientador, ofereceu todas as condições necessárias para a realização desta pesquisa e pela confiança depositada.

Ao Prof. Dr. Antonio Eduardo Martinelli pelas orientações.

Ao Prof. Dr. Carlos Alberto Paskocimas, pelas valorosas sugestões e contribuição.

Aos professores do programa de pós-graduação em Engenharia Mecânica que contribuíram para minha formação.

Ao Prof. Paulo Roberto de Azevedo do Departamento de Estatística da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, pela valorosa contribuição.

Aos colegas do Laboratório de Cerâmica, Márcio Thompson, John, Felipe, Pedro, Daniel, Laurênia, Pablo, Beatriz, Marcio Varela, Rose, José Carlos, Jean, Júlio e Ricardo, pelo companheirismo.

Em especial a bolsista de iniciação científica Rosanne Lima, que auxiliou na composição das formulações e compactação dos corpos-de-prova.

À Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN e ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica - PPGEM pela infra-estrutura oferecida.

À CAPES pela bolsa de pesquisa durante o desenvolvimento desta pesquisa.

Aos proprietários das indústrias cerâmicas que forneceram matéria-prima para o desenvolvimento desta pesquisa.

As amigas Alyne, Andréia, Clécia, Érica, Eva, Jaquelígia, Kelly e Rosane, pelo carinho e pelas palavras de incentivo.

Ao amigo Dory Hélio, pelos conselhos e por todo o incentivo.

À minha cunhada Araceli e a Francimar, pelas sugestões e apoio oferecido.

SUMÁRIO

RESUMO

ABSTRACT

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

1 - INTRODUÇÃO	15
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1. CERÂMICA VERMELHA.....	17
2.2 – MATÉRIAS-PRIMAS.....	19
2.2.1 – ARGILA.....	20
2.2.2 – CAULIM	21
2.2.3 – FELDSPATO	22
2.2.4 – QUARTZO.....	23
2.3 – REGRESSÃO LINEAR MÚLTIPLA (RLM).....	24
3 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
3.1 – MATÉRIAS-PRIMAS.....	30
3.2 – CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS.....	33
3.2.1 – FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)	33
3.2.2 – DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).....	33
3.2.3 – ANÁLISE RACIONAL (AR)	34
3.2.4. – ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA)	34
3.2.5 – ANÁLISE GRANULOMÉTRICA (AG).....	34
3.3 – ESCOLHA DAS FORMULAÇÕES.....	35
3.4 – COMPOSIÇÃO DA MASSA CERÂMICA	39
3.5 – CARACTERIZAÇÃO DO PRODUTO FINAL.....	40
3.5.1 – RETRAÇÃO LINEAR (RL_q)	40
3.5.2 – ABSORÇÃO DE ÁGUA (AA).....	40
3.5.3 – TENSÃO DE RUPTURA À FLEXÃO (TRF)	41

3.5.4 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	41
3.6 – SELEÇÃO DO MODELO	42
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
4.1 – FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX).....	43
4.2 – DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	44
4.3 – ANÁLISE RACIONAL (AR).....	46
4.4 – ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA).....	47
4.5 – ANÁLISE GRANULOMÉTRICA (AG)	49
4.6 – RETRAÇÃO LINEAR DE QUEIMA (RLq)	52
4.7 – ABSORÇÃO DE ÁGUA (AA)	58
4.8 – TENSÃO DE RUPTURA À FLEXÃO (TRF)	62
4.9 - CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DO PRODUTO FINAL	69
4.9.1 – ANÁLISE POR DRX.....	69
4.9.2 – ANÁLISE POR MEV	70
4.9.2.1 – ANÁLISE MICROESTRUTURAL DA SUPERFÍCIE DE	
FRATURA	70
4.10 – AJUSTE DO MODELO DAS VARIÁVEIS RESPOSTA	77
5 - CONCLUSÃO.....	81
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	82
REFERÊNCIAS.....	83

RESUMO

A produção de telha no Estado do Rio Grande do Norte representa cerca de 60 % do total de peças cerâmicas produzidas. Percebe-se a necessidade de investimento na melhoria da qualidade e da produtividade, promovendo assim inovações tecnológicas. Neste contexto, o objetivo geral deste trabalho é verificar o efeito da adição de caulim, feldspato potássico e quartzo em duas formulações padrão, assim como o efeito da temperatura de sinterização nas propriedades tecnológicas de retração linear de queima, absorção de água e tensão de ruptura à flexão, através do ajuste do modelo estatístico, sendo utilizada a regressão linear múltipla para avaliar a relação entre as propriedades tecnológicas e as variáveis independentes. As matérias-primas foram caracterizadas através das seguintes técnicas: fluorescência de raios X (FRX), difração de raios X (DRX), análise racional (AR), análise térmica diferencial (DTA) e análise granulométrica (AG). Os corpos-de-prova foram compactados por prensagem uniaxial (25 MPa), e na sequência secos em estufa a 110 °C por 24 horas, em seguida sinterizados a 850 °C, 950 °C e 1050 °C, com isoterma de 30 minutos. Os resultados obtidos indicaram que a adição de caulim, em duas formulações padrão (M e R) promoveu redução nos valores de absorção de água e aumento nos valores de tensão de ruptura à flexão. As temperaturas de sinterização para o grupo M que proporcionaram os menores valores para a retração linear de queima e absorção de água foram 850 °C e 950 °C, respectivamente, e os maiores valores para a tensão de ruptura à flexão foram alcançados na temperatura de 950 °C. No caso do grupo R a temperatura de sinterização que proporcionou os menores valores para absorção de água e retração linear de queima, foi a de 850 °C, e os maiores valores para a tensão de ruptura à flexão foram atingidos na temperatura de 1050 °C. Este trabalho descreve a abordagem estatística para ajustar o modelo de regressão linear múltipla e apresenta o ajuste do modelo que **descreve** a relação entre as propriedades tecnológicas e a porcentagem de caulim, quartzo e feldspato, assim como os modelos que possibilitam a realização de predições, desde que não sejam ultrapassados os limites inferiores e superiores da porcentagem de argilominerais, fundente e quartzo utilizados neste trabalho. Para isto utilizou-se o software *Statistica* versão 6, obtendo resultados através da regressão *stepwise forward*.

Palavras-chaves: Caulim, quartzo, ortoclásio, cerâmica vermelha, regressão múltipla.

ABSTRACT

The production of roof tiles in the state of Rio Grande do Norte accounts for around 60% of the total of ceramic pieces produced. There is a need for investment to improve quality and productivity, thereby promoting technological innovations. Accordingly, the aim of this study is to determine the effect of kaolin, potassium feldspar and quartz in two standard formulations, as well as the effect of sintering temperature on the technological properties of linear firing shrinkage, water absorption and bending rupture stress, by fitting the statistical model and using multiple linear regression to assess the relationship between technological properties and independent variables. The raw materials were characterized using the following techniques: X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD), rational analysis (RA), differential thermal analysis (DTA) and granulometric analysis (GA). The test specimens were compacted by uniaxial pressure (25 MPa), dried in a stove at 110 °C for 24 hours and sinterized at 850 °C, 950 °C and 1050 °C and held isothermal for 30 minutes. The results obtained indicate that the addition of kaolin to two standard formulations (M and R) promoted a reduction in water absorption values and an increase in bending rupture stress values. The sintering temperatures for group M that resulted in the lowest linear firing shrinkage and water absorption values were 850 °C and 950 °C, respectively, and the highest bending rupture stress values were reached at a temperature of 950 °C. In the case of group R, the sintering temperature that obtained the lowest water absorption and linear firing shrinkage values was 850 °C, and the highest bending rupture stress values were attained at a temperature of 1050 °C. This work explains the statistical approach used to fit the model that describes the relationship between the technological properties and percentage of kaolin, quartz and feldspar, as well as the models that enable predictions, provided that the lower and upper limits of the percentage of clay minerals, flux and quartz used in this study are respected. Statistica 6 software was used and results were obtained by stepwise forward regression.

Keywords: Kaolin, quartz, orthoclastic, red ceramic, multiple regression.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Caulim.....	21
Figura 2.2: Feldspato potássico.	22
Figura 2.3: Quartzo.	23
Figura 3.1: Fluxograma do procedimento experimental.	29
Figura 3.2: Gráficos da análise granulométrica. (a) Argila X1; (b) Argila X2; (c) Argila X3; (d) Argila X4.....	31
Figura 3.3: Difrátogramas das argilas plásticas e não-plásticas. (a) X1 (plástica), (b) X2 (não-plástica); (c) X3 (plástica); (d) X4 (não-plástica).	32
Figura 3.4: Diagrama triaxial argilomineral-fundente-quartzo das formulações do grupo M.....	37
Figura 3.5: Diagrama triaxial argilomineral-fundente-quartzo das formulações do grupo R.....	38
Figura 4.1: Difrátograma do caulim.	44
Figura 4.2: Difrátograma do feldspato potássico.....	44
Figura 4.3: Difrátograma do quartzo.....	45
Figura 4.4: Curva DTA do caulim.	47
Figura 4.5: Curva DTA do feldspato potássico.....	47
Figura 4.6: Curva DTA do quartzo.....	48
Figura 4.7: Granulometria do caulim.	49
Figura 4.8: Granulometria do quartzo.....	49
Figura 4.9: Granulometria do feldspato potássico.....	50

Figura 4.10: Retração linear de queima das formulações M; C33,36 e F13,43+Q25,25.	52
Figura 4.11: Retração linear de queima das formulações R; C28,57 e F12,57+Q27,66.	53
Figura 4.12: Retração linear de queima das formulações M; F15,28 e F49,90.....	54
Figura 4.13: Retração linear de queima das formulações R; F18,24 e F47,37.....	55
Figura 4.14: Retração linear de queima das formulações M; Q15,28; Q28,60 e Q48,72.....	56
Figura 4.15: Retração linear de queima das formulações R; Q18,24; Q31,04 e Q49,50.....	57
Figura 4.16: Absorção de água das formulações M; C33,36 e F13,43+Q25,25.....	58
Figura 4.17: Absorção de água das formulações R; C28,57 e F12,57+Q27,66.....	59
Figura 4.18: Absorção de água das formulações M; F15,28 e F49,50.	60
Figura 4.20: Absorção de água das formulações M; Q15,28; Q28,60 e Q48,72.....	61
Figura 4.21: Absorção de água das formulações R; Q18,24; Q31,04 e Q49,50.....	62
Figura 4.22: Tensão de ruptura à flexão das formulações M; C33,36 e F13,43+Q25,25.	63
Figura 4.23: Tensão de ruptura à flexão das formulações R; C28,57 e F12,57+Q27,66.	64
Figura 4.24: Tensão de ruptura à flexão das formulações M; F15,28 e F49,90.....	65
Figura 4.25: Tensão de ruptura à flexão das formulações R; F18,24 e F47,37.....	66
Figura 4.26: Tensão de ruptura à flexão das formulações M; Q15,28; Q28,60 e Q48,72.....	67
Figura 4.27: Tensão de ruptura à flexão das formulações R; Q18,24; Q31,04 e Q49,50.....	68

Figura 4.28: Difractograma das formulações F13,43+Q25,25 e F12,57+Q27,66.....	69
Figura 4.29: Micrografia da superfície de fratura da formulação com 13,43 % de feldspato potássico e 25,25 % de quartzo, sem ataque.	70
Figura 4.30: Micrografia da superfície de fratura da formulação com 13,43 % de feldspato potássico e 25,25 % de quartzo, atacada com ácido fluorídrico (HF) a 2 %.....	71
Figura 4.31: Micrografia da superfície de fratura da formulação com 13,43 % de feldspato potássico e 25,25 % de quartzo, sem ataque.	71
Figura 4.32: Micrografia da superfície de fratura da formulação com 13,43 % de feldspato potássico e 25,25 % de quartzo, atacada com ácido fluorídrico (HF) a 2 %.....	72
Figura 4.33: Micrografia da superfície de fratura da formulação com 12,57 % de feldspato potássico e 27,66 % de quartzo, sem ataque.	74
Figura 4.34: Micrografia da superfície de fratura da formulação com 12,57 % de feldspato potássico e 27,66 % de quartzo, atacada com ácido fluorídrico (HF) a 2 %.....	74
Figura 4.35: Micrografia da superfície de fratura da formulação com 12,57 % de feldspato potássico e 27,66 % de quartzo, sem ataque.	75
Figura 4.36: Micrografia da superfície de fratura da formulação com 12,57 % de feldspato potássico e 27,66 % de quartzo, atacada com ácido fluorídrico (HF) a 2 %.....	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Composição química das argilas (% em peso).....	31
Tabela 3.2 – Análise racional das argilas (% em massa).....	35
Tabela 3.3 – Análise racional das formulações M e R (% em massa).....	36
Tabela 3.4 – Percentuais de argilominerais, fundentes e quartzo + acessórios.	36
Tabela 3.5 – Análise racional das formulações do grupo M (% em massa).....	37
Tabela 3.6 – Análise racional das formulações do grupo R (% em massa).	38
Tabela 3.7 – Porcentagem das formulações do grupo M.....	39
Tabela 3.8 – Porcentagem das formulações do grupo R.....	39
Tabela 4.1 – Composição química das matérias-primas (% em peso).....	43
Tabela 4.2 – Análise racional das matérias-primas (% em massa).....	46
Tabela 4.3 – Resultado quantitativo do EDS, da formulação com 13,43 % de feldspato potássico e 25,25 % de quartzo, sem e com ataque.....	73
Tabela 4.4 – Resultado quantitativo do EDS, da formulação com 12,57 % de feldspato potássico e 27,66 % de quartzo, sem e com ataque.....	76
Tabela 4.5 – Modelo de regressão linear múltipla estimado, para as formulações do grupo M.....	77
Tabela 4.6 – Modelo de regressão linear múltipla estimado, para as formulações do grupo R.....	78
Tabela 4.7 – Modelo de regressão linear múltipla com interações estimado, para as formulações do grupo M.....	79
Tabela 4.8 – Modelo de regressão linear múltipla com interações estimado, para as formulações do grupo R.....	80

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AA	Absorção de água
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AG	Análise granulométrica
ANFACER	Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimento
ANICER	Associação Nacional da Indústria Cerâmica
DTA	Análise térmica diferencial
DRX	Difração de raios X
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
FRX	Fluorescência de raios X
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
RL _q	Retração linear de queima
TRF	Tensão de ruptura à flexão

1 - INTRODUÇÃO

O setor cerâmico é um grande consumidor de minerais industriais. Seus diferentes segmentos consomem uma diversidade de substâncias minerais *in natura* ou beneficiada, cujas variedades empregadas dependem do tipo de produto e da localização da unidade fabril. Além da indústria cerâmica, este setor atende também outros segmentos industriais, incluindo construção civil, papel, fertilizantes, metalurgia, defensivos agrícolas, tintas, plásticos e borrachas (TANNO & MOTTA, 2000).

No Brasil tem-se aproximadamente 5.500 indústrias cerâmicas. Estas empresas geram 400 mil empregos diretos e 1,25 milhões de indiretos, movimentam mensalmente 10.300.000 toneladas de matérias-primas argilosas, produzem mensalmente 4.000.000.000 de blocos e tijolos e 1.300.000.000 telhas, produzindo um faturamento anual de 6 bilhões de reais (ANICER, 2008). Sendo assim, a indústria de cerâmica estrutural é um dos segmentos industriais que mais gera emprego na economia.

Os maiores pólos cerâmicos do País estão concentrados nas regiões Sudeste e Sul. Entretanto, outras regiões estão se desenvolvendo, especialmente o Nordeste, devido a instalação de várias fábricas e do significativo crescimento do setor de turismo, que tem proporcionado à construção de inúmeros hotéis, aumentando a necessidade de materiais cerâmicos, sobretudo dos segmentos ligados à construção civil (SEBRAE, 2007).

No Rio Grande do Norte, a indústria cerâmica é constituída em média por 150 empresas em atividades, localizadas em aproximadamente 40 municípios do RN. Estas empresas estão predominantemente localizadas na zona rural, concentradas nas proximidades de Natal, no vale do Rio Açu e na região do Seridó (SINDCERAM, 2001).

De acordo com o último levantamento do SINDCERAM (2001) a produção de peças cerâmicas do Estado era de 82.799.000 peças/mês, e o principal produto é a telha, com 50.186.000 peças/mês representando 60,6% do total produzido. A região da bacia do Seridó é responsável pela maior produção do Estado com 39.327.000 de peças/mês, das quais, 96,6% são telhas. A produção de telhas é a principal atividade de 61,6% das empresas cerâmicas. O Rio Grande do Norte emprega diretamente cerca de 5.000 trabalhadores no setor cerâmico, consome mensalmente 106.497 m³ de lenha e 173.925 toneladas de argila (SINDCERAM, 2001). Esta concentração produtiva detém fundamental importância na estrutura socioeconômica do Estado, uma vez que é a principal fornecedora de insumos para o setor de construção civil.

Desta forma percebe-se a necessidade de investimento na melhoria da qualidade e da produtividade, sendo esta uma preocupação crescente no setor de cerâmica estrutural, apesar da concretização desta intenção ser um processo lento.

Atualmente a cerâmica é objeto de intensa pesquisa tendo em vista o aproveitamento de várias das propriedades físicas e químicas de um grande número de materiais, além de proporcionar a redução de perdas. Neste contexto, o conhecimento do comportamento das propriedades tecnológicas do produto final é de suma importância para a definição da utilização do material. Sendo assim, o objetivo geral deste trabalho é propor novas formulações para telha, promovendo inovações tecnológicas por meio de ferramenta estatística e das propriedades tecnológicas, tais como: retração linear de queima, absorção de água e tensão de ruptura à flexão. Deste modo, os objetivos específicos deste trabalho são:

1. Verificar a influência da adição do caulim (argilomineral), do feldspato potássico (fundente) e do quartzo nas propriedades tecnológicas, em formulações de massas cerâmicas para telha;
2. Ajustar um modelo para verificar a influência das variáveis formulação e temperatura nas propriedades físico-mecânicas do corpo cerâmico.

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. CERÂMICA VERMELHA

A utilização dos produtos cerâmicos, obtidos por cozimento de argilas, primeiro ao sol de depois em fornos, iniciou-se nos lugares onde escasseava a pedra e eram abundantes os materiais argilosos. A própria Bíblia registra o uso de tijolos na construção da Torre de Babel (PETRUCCI, 1995).

A história da cerâmica retorna a pré-história, pois logo após o homem começar a usar o fogo, ele aprendeu que o calor fixava a forma dos materiais terrosos e tendia a torná-los estáveis na água. Antigos produtores de tijolos cerâmicos queimados aprenderam sua arte baseando-se na experiência sem ter conhecimento real do processo que a finalizava. Eles aprenderam rapidamente que as argilas tinham propriedades diferentes e para cada produto existia um tipo específico de argila (GRIM, 1962).

Pode-se observar que a história da cerâmica está interligada com a própria história da civilização. A arte da cerâmica prosperou entre quase todas as civilizações ao mesmo tempo, refletindo nas formas e nas cores, o ambiente e a cultura dos diversos povos. Do calor do sol, para os fornos atuais utilizados para tornar as peças mais firmes, a história da cerâmica percorreu e auxiliou no cotidiano de todos os povos (ANFACER).

De acordo com Verçozza (1987) com a utilização de diversos barros, provavelmente com ponto de fusão mais baixo, surgiram os vidrados e vitrificados. No ano de 4.000 a.c. os Assírios já obtinham cerâmica vidrada.

Os Assírios construíram os palácios de Khorsabad e Sargão com tijolos e os Caldeus também tinham técnica aprimorada e entre eles o tijolo era usado para obras monumentais (PETRUCCI, 1995).

No século VII os chineses já fabricavam porcelana, enquanto isso no resto do mundo era produzido apenas a cerâmica vermelha. No século seguinte surge a louça branca na Inglaterra (VERÇOZA, 1987).

Os Egípcios e Gregos pouco usaram o tijolo, e assim mesmo como material secundário. Ao contrário dos Romanos que no domínio sobre o mundo levaram seus conhecimentos cerâmicos a todas as partes. Já os Árabes revalorizaram de maneira

extraordinária este material, de tal forma que seu uso caracterizou a arquitetura maometana (PETRUCCI, 1995).

No Japão as peças cerâmicas mais antigas conhecidas por arqueólogos foram encontradas na área ocupada pela cultura Jomon, há cerca de 8.000 anos, talvez mais. Na China e no Egito, por exemplo, a cerâmica já tem mais de 5.000 anos. Nas tumbas dos faraós do Antigo Egito, vários vasos de cerâmica continham vinho, óleos e perfumes para fins religiosos (ANFACER).

No Brasil, a cerâmica tem seus primórdios na Ilha de Marajó. A cerâmica marajoara tem sua origem na avançada cultura indígena que iniciou-se na Ilha. No entanto, estudos arqueológicos indicam a presença de uma cerâmica mais simples, que ocorreu na região amazônica por volta de 5.000 anos atrás (ANFACER).

Ainda segundo a ANFACER o avanço nos conhecimentos da ciência dos materiais proporcionou a humanidade o desenvolvimento de novas tecnologias e aprimoramento das existentes nas diversas áreas, tais como aeroespacial, eletrônica, nuclear e muitas outras e que passaram a exigir materiais com qualidade elevada. Como alguns exemplos, podemos citar: naves espaciais, satélites, usinas nucleares, materiais para implantes em seres humanos, aparelhos de som e de vídeo, suporte de catalisadores para automóveis, sensores (umidade, gases e outros), ferramentas de corte, brinquedos, acendedor de fogão, etc.

Apesar da guerra movida por outros materiais de construção os produtos cerâmicos continuam em uso e evidência, devido as suas qualidades de resistência mecânica, estética, conforto e baixo custo (PETRUCCI, 1998).

Segundo Verçosa (1987), define-se cerâmica como sendo uma pedra artificial obtida pela moldagem, secagem e cozedura de argilas ou de misturas contendo argilas.

O termo cerâmica abrange todos os materiais utilizados na engenharia ou produtos químicos inorgânicos, exceto os metais e suas ligas, que ficam utilizáveis geralmente pelo tratamento em temperaturas elevadas (SANTOS, 1989).

Ainda segundo este autor a cerâmica é o ramo da indústria no qual “minerais de composição inconstante e pureza incerta são submetidos a temperaturas mal definidas, durante períodos de tempo que fazem reações desconhecidas ocorrerem de forma incompleta, originando produtos heterogêneos e não-estequiométricos, denominados materiais cerâmicos”.

De acordo com Cabral Jr. *et al.* (2005) as argilas utilizadas na indústria de cerâmica vermelha ou, como também conhecidas na literatura técnica, argilas comuns abrangem uma grande variedade de substâncias minerais de natureza argilosa.

Cerâmica vermelha ou estrutural compreende os materiais empregados na construção civil, tais como: tijolos, telhas, ladrilhos de piso, manilhas, elementos vazados, cerâmica utilitária e também agregados leves de argila expandida. A cerâmica vermelha é uma das indústrias mais difundidas e é um dos poucos campos da cerâmica em que uma única matéria-prima, a argila, é moldada na forma final de utilização e queimada sem a adição de outro minério (SANTOS, 1989).

A cerâmica vermelha é o segmento cerâmico com maior volume de movimentação de materiais, estando presente na maioria das construções no Brasil. Os produtos da cerâmica vermelha têm pouca exigência de qualificação em sua aplicação, sua participação no volume de uma obra pode ultrapassar 90 % e seu custo raramente atinge 10 % do valor da obra (TOMAZETTI, 2003).

2.2 – MATÉRIAS-PRIMAS

As argilas utilizadas na fabricação de telhas devem apresentar plasticidade adequada para moldagem, módulo de ruptura à flexão elevado quando secas, permitindo o manuseio durante a fabricação e após a secagem, porosidade aparente e absorção de água baixas para não permitir a permeação de água, não devendo apresentar trincas e empenamentos após secagem e queima. As telhas costumam apresentar cor vermelha após queima em torno de 950 °C, obtendo uma tensão de ruptura elevada e com uma larga faixa de vitrificação, finalizando com uma retração uniforme, a qual gera um bom controle das dimensões finais do produto acabado (SANTOS, 1989).

A pigmentação vermelha da argila após ser submetida ao processo de sinterização é um dos critérios principais para a aceitação de uma argila na fabricação de telhas, devido ao mercado brasileiro exigir, em geral, telhas de cores vivas, variando do alaranjado ao vermelho. No entanto, existem argilas pobres em ferro que podem produzir telhas de cores claras com características cerâmicas satisfatórias. Argilas sedimentares recentes e antigas são usadas para essa finalidade (SANTOS, 1989).

As argilas são o principal elemento da cerâmica, logo, torna-se de fundamental importância o conhecimento de sua natureza, a fim de obter produtos finais com características desejadas e que atendam as exigências do mercado.

2.2.1 – ARGILA

As argilas formaram-se na crosta terrestre pela desintegração de rochas ígneas sob a ação incessante dos agentes atmosféricos. Sua origem mais comum são os feldspatos, minerais existentes nos granitos e pórfiros. No entanto, a argila pode-se formar igualmente a partir de gnaisses e micaxistos (PETRUCCI, 1995).

Santos (1989) define argila como sendo um material natural, terroso, de granulação fina, que geralmente adquire, quando umedecido com água, certa plasticidade, apresentando partículas de diâmetro inferior a 2 μm .

Do ponto de vista químico, as argilas são formadas essencialmente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. Todas as argilas são constituídas basicamente por partículas cristalinas bastante pequenas de um número restrito de minerais conhecidos como argilominerais. Quimicamente, argilominerais, são compostos por silicatos hidratados de alumínio e ferro, além de apresentar, na maioria das vezes, certo teor de elementos alcalinos e alcalinos-terrosos. As argilas também contêm outros materiais e minerais, tais como “matéria orgânica”, sais solúveis e partículas de quartzo, pirita, mica, calcita, dolomita e outros minerais residuais, além de minerais não-cristalinos ou amorfos (SANTOS, 1989).

Segundo Verçosa (1987), os argilominerais são a mistura de substâncias minerais resultante da desagregação do feldspato das rochas ígneas, por ação da água e gás carbônico.

Os depósitos de argila são classificados segundo a sua formação e são divididos em dois grupos: Argilas Residuais e Argilas Transportadas.

As Argilas Residuais permanecem no próprio local onde se formam devido a condições adequadas de intemperismo, topografia e natureza da rocha matriz (SANTOS, 1989).

As Argilas Sedimentares sofrem transporte do local de sua formação, também são denominadas argilas secundárias ou transportadas. O transporte pode ser feito por águas, geleiras ou pelo vento. Sua deposição final pode ser em rios de baixa correnteza, lagos, pântanos, mares, camadas de *loess* ou morenas termais ou frontais. Os sedimentos são transportados em suspensão e sua deposição é feita por sedimentação mecânica e pode ser acelerada em águas ricas em sais (SANTOS, 1989).

De acordo com o ponto de fusão as argilas podem ser classificadas em fusíveis e infusíveis. As argilas fusíveis são as mais importantes, deformam-se e vitrificam a temperaturas inferiores a 1200 °C. Podendo-se destacar os seguintes tipos: as figulinas (cor

cinza-azulado), são utilizadas na fabricação de telhas e tijolos; os grês (cor cinza-esverdeado), apresentam alta percentagem de mica e são usados na produção de material sanitário ordinário; as não-plásticas (calcárias) que são empregadas na produção de cimento, e o barro (argila ferruginosa amarelo-avermelhada) utilizadas no processo fabril de tijolos e telhas (SILVA, 1991).

Quanto a plasticidade as argilas podem ser subdivididas em plásticas e não-plásticas. As argilas plásticas são ricas em material argiloso e apresentam alta plasticidade e têm maior deformação durante o cozimento do que as magras. Já as não-plásticas são pobres em materiais argilosos (PETRUCCI, 1995).

Segundo Silva (1991), as argilas também podem ser classificadas de segundo a estrutura em: Estrutura laminar ou foliácea (grupo das caulinitas, das montmorilonitas e das micáceas) e Estrutura fibrosa.

A maioria das aplicações da argila situam-se no domínio da cerâmica, onde suas propriedades básicas são a plasticidade e o endurecimento quando queimada. A argila pode ser trabalhada facilmente e, após a queima, a forma escolhida permanece e o objeto torna-se resistente, térmica e mecanicamente (GOMES, 1986).

2.2.2 – CAULIM



Figura 2.1: Caulim (ISATIS CO, 1999).

O nome caulim deriva da palavra chinesa Kauling (colina alta), e refere-se a uma localidade da China, onde foram extraídas as primeiras amostras do material (BIFFI, 2002).

A palavra caulim é utilizada tanto para denominar a rocha que contém a caulinita, como o seu principal constituinte, quanto para o produto resultante do seu beneficiamento. Caulim é uma rocha de granulometria fina, constituída de material argiloso, normalmente com baixo teor de ferro, de cor branca ou quase branca (GRIM, 1958). Além da caulinita, no

caulim bruto podem participar também quartzo, feldspato, mica e muitos outros minerais menores ou acessório, tais como: gipsita, montmorilonita, clorita, turmalina, fluorita, topázio, goethita, hematita, limonita e pirita (GOMES, 1986).

A caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) é um silicato de alumínio hidratado com composição química teórica de 39,50 % de Al_2O_3 , 46,54 % de SiO_2 e 13,96 % de H_2O , no entanto podem ser observadas pequenas variações em sua composição (LUZ *et al.*, 2005). Em função de suas propriedades físicas e químicas, o caulim pode ser utilizado em uma grande variedade de produtos (LUZ *et al.*, 2005). A sua principal aplicação é na indústria do papel, sendo também utilizado como matéria prima para produção de tintas, cerâmicas, borrachas, plásticos, remédios, fibra de vidro, catalisadores, fertilizantes e outros (ARAÚJO *et al.*, 2006).

Nas peças cerâmicas o caulim funciona como uma liga para os constituintes no estado verde, além de proporcionar plasticidade para modelagem do corpo quando na presença de água (ALBUQUERQUE *et al.*, 2007).

2.2.3 – FELDSPATO



Figura 2.2: Feldspato potássico (DEMBSKY, 2008).

Segundo Ramos (2001) o nome feldspato tem origem no alemão *feld* (campo) e *spath* (pedra). São os minerais mais difundidos nas rochas eruptivas, das quais constituem cerca de 60%, além do que, estão presentes como constituintes mineralógicos essenciais em quase todas as rochas eruptivas (BIFFI, 2002).

O termo feldspato engloba uma série de silicatos de alumínio, contendo proporções variadas de potássio, sódio, cálcio e ocasionalmente bário. Os pegmatitos têm sido a principal fonte de feldspato, devido a presença de grandes cristais, pureza e abundância (COELHO *et al.*, 2000).

As indústrias de vidro e de cerâmica são as principais consumidoras de feldspato. Essas demandam especificações físicas e químicas e um certo grau de uniformidade no suprimento do produto (LUZ *et al.*, 2005).

Os feldspatos podem ser desde substâncias com pureza mineralógica muito elevada até misturas de feldspatos com consideráveis quantidades de quartzo e outros minerais (BARBA *et al.*, 1997). Segundo BIFF (2002), estes distinguem-se apenas de acordo com sua composição química, subdividindo-se em: feldspato potássico (ortoclásio – $K(AlSi_3O_8)$), feldspato sódico (albita – $Na(AlSi_3O_8)$) e feldspato cálcico (anortita – $Ca(Al_2Si_2O_8)$).

O feldspato é a principal matéria-prima empregada como fundente. Neste trabalho foi utilizado o feldspato potássico que apresenta ponto de fusão abaixo de 1260 °C e seu comportamento cerâmico ocorre de forma mais progressiva. A massa fundida proveniente desse feldspato apresenta maior viscosidade e dessa forma os limites térmicos de trabalho são relativamente mais amplos (GRIMSHAW, 1971).

A relevância da presença de um fundente na massa cerâmica está associada com a capacidade de diminuir a temperatura de formação de fase líquida (fusão) durante o processo de sinterização. O líquido formado, dependendo da sua viscosidade, tende a preencher as cavidades do corpo cerâmico, reduzindo ou eliminando a porosidade (RIELLA *et al.*, 2002).

2.2.4 – QUARTZO



Figura 2.3: Quartzo (MICROCEL, 2005).

O nome quartzo é uma palavra germânica de derivação antiga. É um importante mineral constituinte das rochas ígneas, metamórficas, gnaisses e xistos. Nas rochas, está associado principalmente com o feldspato e a moscovita; nos filões, com quase toda a série de minerais de veios (DANA, 1976). Os silicatos são os componentes mais importantes das

rochas e, portanto, da crosta terrestre; incluindo o quartzo constituem 95 % da parte desta (LEPREVOST, 1975).

Os polimorfos da sílica distribuem-se em três categorias estruturais: o quartzo (com a simetria mais baixa e o retículo mais compacto), a tridimita (com simetria mais alta e estrutura mais aberta) e a cristobalita (com a simetria máxima e o retículo mais dilatado) (DANA, 1976). Entre estes minerais, o quartzo é o mais próximo a um composto químico puro, apresentando as propriedades físicas constantes (BARBA *et al.*, 1997). O quartzo é um composto químico de pureza quase completa, podendo conter traços de lítio, sódio, potássio, alumínio, ferro férrico, manganês bivalente e titânio, possuindo propriedades físicas constantes. A fórmula química do quartzo é SiO_2 com composição química teórica de 46,7 % de Si e 53,3 % de O (DANA, 1976).

As principais fontes de quartzo para a indústria cerâmica são os arenitos e os quartzitos constituídos por grãos de quartzo ligados (NORTON, 1973).

O quartzo atua como preenchimento, sendo a fase estável à temperatura de sinterização, reduzindo a retração, ou seja, atua no controle da dilatação e na distorção da peça cerâmica (ALBUQUERQUE *et al.*, 2007). Também é utilizado para diminuir a plasticidade da mistura de matérias-primas e aumentar a permeabilidade da peça crua (BARBA *et al.*, 1997).

2.3 – REGRESSÃO LINEAR MÚLTIPLA (RLM)

Atualmente, a análise de regressão é uma das mais importantes técnicas estatísticas, sendo utilizada em aplicações de diversas áreas como: Engenharia, Medicina, Economia, etc.

A regressão linear múltipla é uma técnica estatística que possibilita a avaliação do relacionamento de uma variável dependente com várias variáveis independentes (TABACHNICK & FIDELL, 1996). Segundo Azevedo (2001), os objetivos essenciais da regressão são descrição, controle e predição.

De acordo com Triola (1997), uma equação de regressão múltipla expressa o relacionamento linear entre uma variável dependente Y e duas ou mais variáveis independentes ($X_1, X_2, \dots, X_k$).

Segundo Neter *et al.*, (2005), o modelo de regressão linear múltipla com k variáveis explicativas é expresso pela Equação 2.1, abaixo:

$$Y_i = \beta_0 + \beta_1 X_{i1} + \beta_2 X_{i2} + \dots + \beta_{p-1} X_{i,p-1} + \varepsilon_i \quad (2.1)$$

onde:

Y é a variável dependente;

$\beta_0, \beta_1, \dots, \beta_{p-1}$ são parâmetros;

$X_{i1}, X_{i2}, \dots, X_{i,p-1}$ são constantes conhecidas;

ε_i são variáveis aleatórias independentes.

O modelo de regressão linear múltipla (Equação 2.1) pode ser escrito em notação matricial, definindo-se:

$$Y = \begin{pmatrix} Y_1 \\ Y_2 \\ \vdots \\ Y_n \end{pmatrix}; \quad X = \begin{pmatrix} 1 & X_{11} & X_{12} & \dots & X_{1,p-1} \\ 1 & X_{21} & X_{22} & \dots & X_{2,p-1} \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ 1 & X_{n1} & X_{n2} & \dots & X_{n,p-1} \end{pmatrix}; \quad \beta = \begin{pmatrix} \beta_0 \\ \beta_1 \\ \vdots \\ \beta_{p-1} \end{pmatrix} \quad e \quad \varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \vdots \\ \varepsilon_n \end{pmatrix}$$

tem-se o modelo de regressão linear múltipla na forma:

$$Y = X\beta + \varepsilon \quad (2.2)$$

onde Y é um vetor de observações, β é um vetor de parâmetros, X é uma matriz de constantes e ε é um vetor de variáveis aleatórias independentes e com distribuição normal, sendo que $E(\varepsilon) = 0$ e a matriz de variâncias e covariâncias é $\sigma^2(\varepsilon) = \sigma^2 I$. Desta forma, $E(Y) = X\beta$ e $\sigma^2(Y) = \sigma^2 I$, onde $\sigma^2(Y)$ é a matriz de variâncias e covariâncias de Y.

Segundo Azevedo (2001) os parâmetros do modelo de regressão normalmente são estimados pelo método de mínimos quadrados, que considera a soma dos quadrados dos desvios de Y com relação ao seu valor esperado, definindo-se $b' = (b_0 \ b_1 \ \dots \ b_{p-1})$ como o vetor de estimadores de mínimos quadrados dos parâmetros $\beta_0, \beta_1, \dots, \beta_{p-1}$, então verifica-se que:

$$(X'X)b = X'Y \quad (2.3)$$

Consequentemente, temos que b é definido por:

$$b = (X'X)^{-1} X'Y \quad (2.4)$$

Para que o uso do modelo de regressão estimado seja eficaz, deve-se examinar previamente a validade das suposições associadas ao modelo. Segundo Fox (1947) as suposições do modelo de regressão linear múltipla são: variância constante (homocedasticidade), normalidade (os erros tem distribuição normal) e independência (os erros são não correlacionados).

É necessário ressaltar que a qualidade do modelo pode ser avaliada através do valor do coeficiente de determinação múltipla (R^2) e da distribuição dos resíduos (TABACHNICK & FIDELL, 1996).

Segundo Azevedo (2001) o coeficiente de determinação múltipla (R^2) é expresso matematicamente através da Equação 2.2:

$$R^2 = 1 - \frac{SQE}{SQT} \quad (2.2)$$

onde:

$SQE = Y'Y - b'X'Y$ representa a soma de quadrados da regressão, ou seja, representa a variação de Y_i em torno da reta de regressão;

$SQT = Y'Y - n\bar{Y}^2$ representa a soma dos quadrados total, representando a variação de Y_i .

Temos também que o SQT tem $n-1$ graus de liberdade, SQE tem $n-p$ graus de liberdade, associados com os p parâmetros que precisam ser estimados.

O R^2 mede a proporção da variação total de Y , associado com o uso das variáveis $X_{i1}, X_{i2}, \dots, X_{i, p-1}$ no modelo de regressão. Este coeficiente varia de 0 a 1, já que $0 \leq SQE \leq SQT$ (AZEVEDO, 2001).

De acordo com Triola (1997) um ajuste perfeito resultaria em R^2 igual a 1, por outro lado um valor próximo de 1 indicaria um ajuste muito bom e finalmente um valor próximo

de 0 indica um ajuste fraco. Na medida em que se incluem mais variáveis no modelo, R^2 aumenta. Embora o maior valor de R^2 seja atingido com a inclusão de todas as variáveis disponíveis, a melhor equação de regressão múltipla nem sempre inclui todas essas variáveis.

A regressão *stepwise forward* é um método que auxilia na determinação do melhor conjunto de variáveis independentes. Este método calcula uma seqüência de equações de regressão, em cada passo adicionando uma variável independente. O critério pra adicionar as variáveis independentes pode ser estabelecido, equivalentemente, através da redução da soma de quadrados do erro, do coeficiente de correlação parcial ou da estatística F^* (AZEVEDO, 2001).

Neste trabalho será utilizada a estatística F^* , inicialmente a rotina deste método calcula todas as regressões simples, para cada uma das $p-1$ variáveis independentes consideradas. Se o critério estabelecido é através da estatística F^* , então, em cada uma das regressões, calcula-se F_k^* , de acordo com a Equação 2.3:

$$F_k^* = \frac{QMR(X_k)}{QME(X_k)}, \quad k = 1, 2, \dots, p-1 \quad (2.3)$$

onde será candidata a ser incluída, inicialmente no modelo, a variável com maior F^* . Se este F^* excede um certo nível predeterminado, adiciona-se a referida variável, caso contrário, o programa termina sem incluir nenhuma variável independente no modelo.

Em seguida, supondo-se que a variável X_j foi adicionada no 1º passo, o método agora calcula todas as regressões com duas variáveis independentes, sendo que uma das variáveis do par é X_j . Para cada uma dessas regressões, obtém-se o F_k^* através da Equação 2.4, abaixo:

$$F_k^* = \frac{QMR(X_k | X_j)}{QME(X_k; X_j)} \quad (2.4)$$

que é a estatística para testar se $\beta_k = 0$, quando X_k e X_j são as variáveis independentes no modelo. A variável com maior F^* é candidata a ser adicionada no 2º passo. Se o valor deste F^* excede o nível pré-determinado, a referida variável é incluída no modelo, caso contrário o programa termina.

Na seqüência, supondo que X_L foi adicionado no segundo passo e X_j no primeiro, agora o método examina se X_j deve ser retirada do modelo ou não. Para isto, obtém-se:

$$F_j^* = \frac{QMR(X_j | X_L)}{QME(X_j; X_L)} \quad (2.5)$$

Se F_j^* cair abaixo do nível pré-determinado, retira-se X_j do modelo.

Finalmente, supondo-se que X_j não foi retirada do modelo e, portanto ficaram X_j e X_L no modelo. Examina-se então qual das outras variáveis independentes pode entrar no modelo. Caso uma outra variável seja incluída, o método verifica se alguma das variáveis que já estavam no modelo pode ser retirada ou não. O processo assim continua até quando não se pode mais acrescentar nem deletar variável (AZEVEDO, 2001).

3 - MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia utilizada na caracterização das matérias-primas e na avaliação das propriedades tecnológicas dos produtos cerâmicos em estudo está descrita no fluxograma apresentado na Figura 3.1, a seguir.

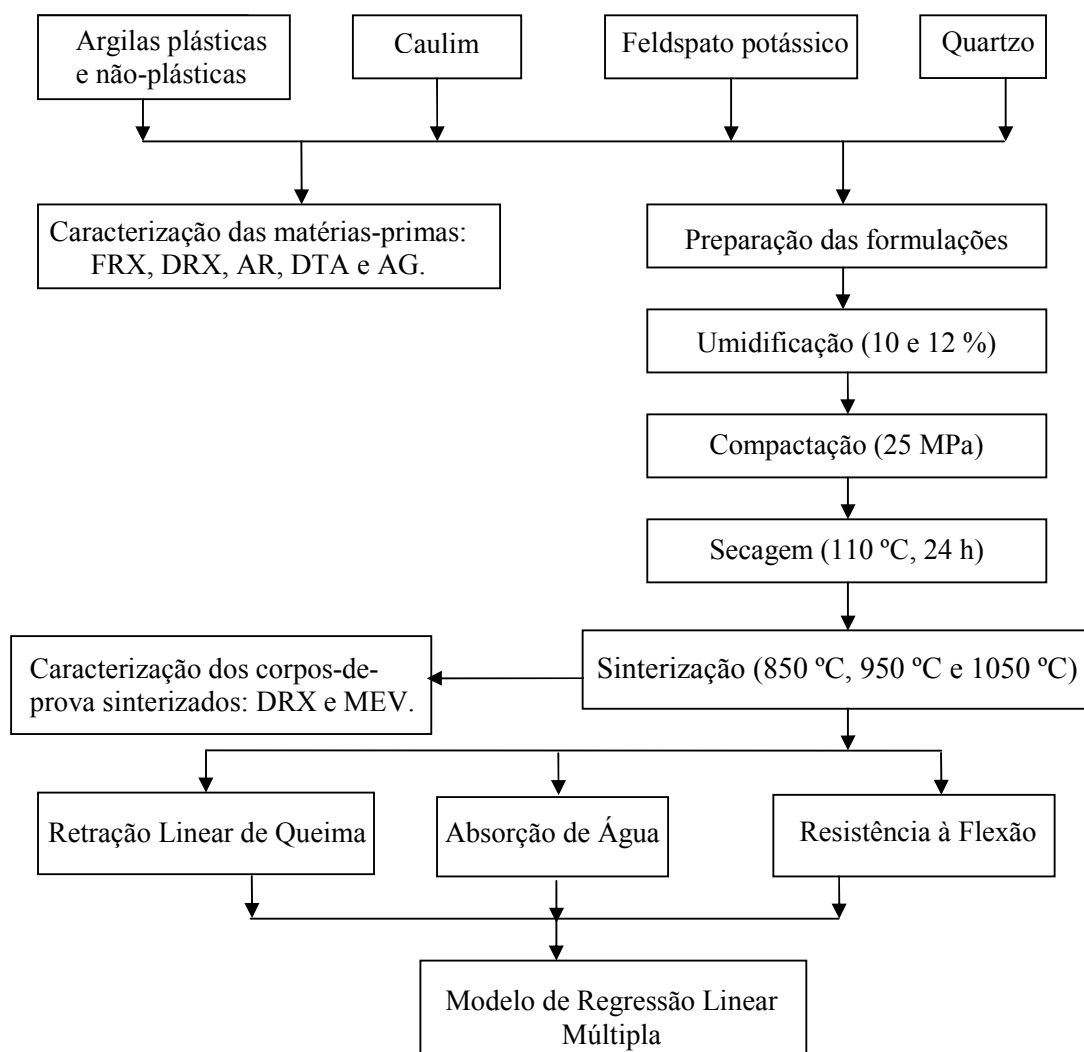


Figura 3.1: Fluxograma do procedimento experimental.

As matérias-primas utilizadas foram as argilas plásticas e não-plásticas, o caulim, o feldspato potássico e o quartzo. Inicialmente as matérias-primas foram caracterizadas através das técnicas de fluorescência de raios X (FRX), difração de raios X (DRX), análise

racional (AR), análise térmica diferencial (DTA) e análise granulométrica (AG). Na sequência foram preparadas as misturas a partir das formulações M e R propostas por Macedo (2007), que serão melhor discutidas adiante. As misturas foram homogeneizadas a seco no moinho excêntrico por 20 minutos, em seguida foram umedecidas com teor de 10 % e 12 % de água. Após este procedimento foram compactados os corpos-de-prova, pesando 13 g, com uma carga de 25 MPa, sendo em seguida colocados na estufa a 110 °C por 24 horas para secagem. Depois da confecção dos corpos-de-prova foi realizada a sinterização nas temperaturas de 850 °C, 950 °C e 1050 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C/min e isoterma de 30 minutos. Finalmente foram realizados os ensaios tecnológicos para retração linear de queima, absorção de água e tensão de ruptura à flexão para todas as amostras; e os ensaios de DRX e Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para as formulações com adição conjunta de quartzo e feldspato potássico. Os resultados obtidos a partir dos ensaios tecnológicos foram utilizados para a obtenção do Modelo de Regressão Linear Múltipla.

3.1 – MATÉRIAS-PRIMAS

Na realização deste estudo foram utilizadas as seguintes matérias-primas: caulim, feldspato potássico, quartzo e argila. O caulim e o feldspato potássico foram oriundos do Município de Parelhas/Equador no RN; e o quartzo foi obtido através da moagem de uma pedra de quartzo rosa em moinho de martelo (abertura 9 mm), posteriormente passando pelo moinho excêntrico por 20 minutos.

As argilas plásticas e não-plásticas utilizadas neste trabalho foram estudadas anteriormente por (MACEDO, 2007), sendo as argilas plásticas denominadas X1 e X3, apresentando partículas na faixa de 2 até 20 μm de 72,49 % e 82 %, respectivamente, e fração argila ($< 2 \mu\text{m}$) de X1 igual a 12,74 % e de X3 igual a 14,06 % e curva unimodal. Já as argilas não-plásticas foram denominadas X2 e X4, apresentando partículas na faixa de 2 até 20 μm de 31,26 % e 32,08 %, respectivamente, e fração argila ($< 2 \mu\text{m}$) de X2 igual a 3,59 % e de X3 igual a 5,13 %, podendo-se observar também que as distribuições apresentam uma curva unimodal, de acordo com a Figura 3.2 a seguir.

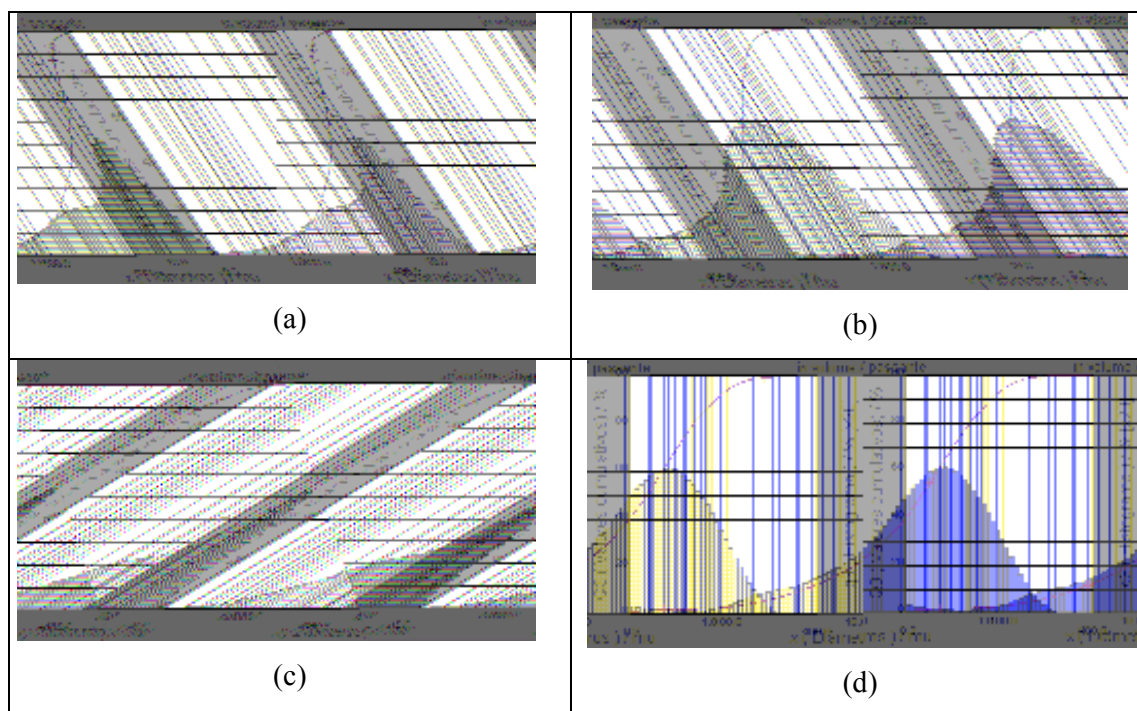


Figura 3.2: Gráficos da análise granulométrica. (a) Argila X1; (b) Argila X2; (c) Argila X3; (d) Argila X4 (MACEDO, 2007).

A Tabela 3.1 apresenta os resultados da composição química, em forma de óxidos, das argilas plásticas (X1 e X3) e não-plásticas (X2, e X4) (MACEDO, 2007).

Tabela 3.1 – Composição química das argilas (% em peso).

Argilas	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	MgO	Na ₂ O	TiO ₂	Outros
X1	42,89	28,81	14,19	5,08	2,26	2,25	1,67	1,60	1,25
X2	52,24	25,86	7,19	5,10	3,41	1,59	2,07	0,72	1,82
X3	46,45	28,72	11,09	4,49	2,30	2,25	2,35	1,18	1,17
X4	49,81	27,19	8,09	5,24	2,82	1,99	2,47	1,19	1,20

O percentual da alumina (Al₂O₃) das argilas está abaixo do percentual teórico da caulinita (39,50 % de Al₂O₃), este percentual tende a aumentar a refratariedade das argilas. As argilas plásticas (X1 e X3) e as não-plásticas (X2 e X4) apresentam percentuais de sílica (SiO₂) menores e maiores do que o percentual teórico da caulinita (46,54 % de SiO₂), respectivamente. As argilas não-plásticas são classificadas como siltosas, devido ao alto percentual de sílica, observa-se ainda que estas argilas apresentam as maiores porcentagens de material fundente (K₂O e Na₂O), provavelmente devido à maior concentração de feldspato (MACEDO, 2007).

A Figura 3.3 apresenta os difratogramas de raios X das argilas plásticas (X1 e X3) e não-plásticas (X2 e X4).

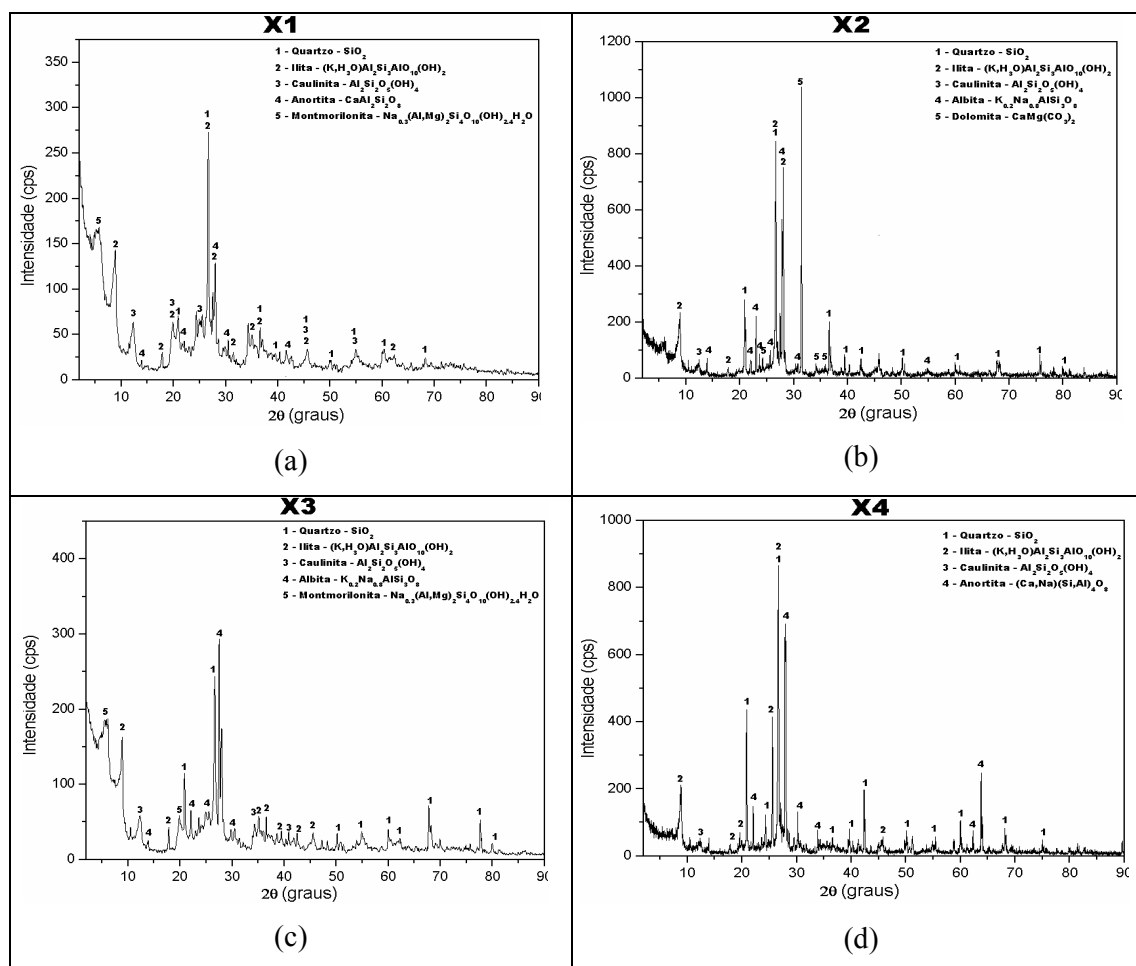


Figura 3.3: Difratogramas das argilas plásticas e não-plásticas. (a) X1 (plástica), (b) X2 (não-plástica); (c) X3 (plástica); (d) X4 (não-plástica) (MACEDO, 2007).

As fases presentes nos difratogramas das argilas plásticas e não-plásticas (Figura 3.3) estão coerentes com os resultados da composição química (Tabela 3.1), que indicaram um maior teor de Al_2O_3 e a presença de quartzo em todas as argilas, sendo a illita o argilomineral predominante. Nas argilas X2 e X3 verificou-se a presença de feldspato, representado pela albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), confirmando os teores mais elevados de Na_2O nestas argilas. No difratograma da argila X2 observou-se também, a presença da dolomita (carbonato de magnésio/cálcio), justificando assim o teor de CaO (3,41 %), nesta argila.

As argilas X1 e X4 são compostas pelas mesmas fases cristalinas, diferenciando-se apenas pela presença de montmorilonita em X4. E as argilas X2 e X3 também são

constituídas pelas mesmas fases, diferenciando-se somente pela presença de dolomita e montmorilonita, nas respectivas argilas

A presença da montmorilonita ($\text{Na}_{0,3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_{2,4}\cdot\text{H}_2\text{O}$) nas argilas X1 e X3 caracteriza as propriedades plásticas e coloidais do material juntamente com a illita, facilitando a moldagem dos corpos-de-prova, apresentando grandes variações em suas propriedades físicas (MACEDO, 2007).

3.2 – CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

Na caracterização das matérias-primas foram utilizadas as seguintes técnicas: fluorescência de raios X (FRX), difração de raios X (DRX), análise térmica diferencial (DTA) e análise granulométrica (AG). Com os resultados da FRX e da DRX realizou-se análise racional (AR) das matérias primas.

3.2.1 – FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)

Para a determinação da composição química o caulim, o quartzo e o feldspato potássico foram classificados na peneira de 200 mesh (ABNT nº 200) e secos em estufa por 24 h a 110 °C. Na realização desta análise foi utilizado um espectrômetro da marca Shimadzu, modelo EDX-720 do Laboratório de Caracterização de Materiais do Departamento de Química da UFRN.

3.2.2 – DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Para a realização desta análise o caulim, o quartzo e o feldspato potássico foram classificados na peneira de 35 mesh e secos em estufa por 24 h a 110 °C. A análise de difração de raios X foi realizada em um difratômetro da marca SHIMADZU, modelo XDR-6000, utilizando radiação Cu-K_α e ângulo de varredura 2θ , variando de 2° a 60°, pertencente

ao Laboratório Institucional de Difractometria do Núcleo de Estudo em Petróleo e Gás Natural (NEPGN). As fases presentes nas amostras foram posteriormente identificadas com o auxílio do software Xpert HighScore da Philips, com a base de dados centrada no sistema ICDD.

3.2.3 – ANÁLISE RACIONAL (AR)

Através da combinação da análise mineralógica qualitativa (DRX) e da análise química quantitativa (FRX) obteve-se a análise racional, utilizando o método MIDS (VARELA, 2004).

3.2.4. – ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA)

Na realização da análise térmica diferencial foi utilizado o equipamento da marca BP Engenharia, modelo RB-3000, pertencente ao Laboratório de Engenharia de Materiais do Departamento de Engenharia de Materiais da UFRN. As amostras do caulim, do quartzo e do feldspato potássico foram classificadas na peneira 200 mesh (ABNT nº 200) e secas em estufa por 24 h a 110 °C.

3.2.5 – ANÁLISE GRANULOMÉTRICA (AG)

As amostras submetidas a análise granulométrica foram preparadas a partir da mistura de 10 g de matéria-prima, classificadas na peneira 35 mesh com exceção do caulim que foi classificado na peneira 200 mesh, 5 ml de detergente neutro e 30 ml de água destilada. A análise foi realizada no granulômetro a laser da marca CILAS, modelo 920L do laboratório de Materiais Cerâmicos e Metais Especiais do Departamento de Física da UFRN.

3.3 – ESCOLHA DAS FORMULAÇÕES

No estudo realizado por Macedo (2007) foi utilizada uma combinação de um plano fatorial com ponto central e um plano para misturas, para planejar um experimento e determinar a composição da mistura, resultando em 21 formulações.

O experimento tinha como restrição que, os componentes da mistura deveriam apresentar concentração de até no máximo 75 % da mistura, desde que sempre houvesse pelo menos uma argila plástica e uma não-plástica, definindo assim as restrições nas proporções dos componentes da mistura (MACEDO, 2007).

Dentre as 21 formulações estudadas que combinam as quatro argilas, sendo duas plásticas (X1 e X3) e duas não-plásticas (X2 e X4) com percentuais diferentes foram selecionadas as formulações M (composta por X1 = 25 %, X2 = 25 %, X3 = 25 % e X4 = 25 %) e R (composta por X2 = 25 % e X3 = 75 %), por apresentarem as melhores propriedades tecnológicas.

De acordo com o ajuste obtido para os modelos lineares e interativos, relativos as propriedades de retração linear, absorção de água e resistência à flexão, os resultados foram significativos para as condições de sinterização à temperatura de 1050 °C e taxa de aquecimento de 5 °C/min. Devido a este resultado, foi mantida a mesma taxa de aquecimento neste estudo, nas temperaturas de 850 °C, 950 °C e 1050 °C.

A análise racional das argilas plásticas (X1 e X3) e não-plásticas (X2 e X4) encontra-se na Tabela 3.2, abaixo.

Tabela 3.2 - Análise racional das argilas (% em massa).

Fases	Argilas			
	X1	X2	X3	X4
Albita ¹	–	16,17	12,19	–
Anortita ¹	11,1	–	–	13,98
Caulinita ²	2,45	3,77	15,05	2,84
Dolomita ¹	–	7,06	–	–
Hematita ¹	14,12	6,79	11,1	8,09
Ilita ²	55,02	56,16	48,55	58,03
Montmorilonita ²	17,38	–	12,87	–
Quartzo ³	–	10,24	–	13,28

Fonte: Macedo (2007).

1 – Fundentes; 2 – Argilominerais; 3 – Quartzo e 4 - Acessórios

A partir dos resultados da Tabela 3.1, foram calculados os percentuais das fases presentes nas formulações M e R, conforme a Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Análise racional das formulações M e R (% em massa).

Fases	Formulações	
	M (%)	R (%)
Albita ¹	7,09	13,19
Anortita ¹	6,26	—
Caulinita ²	6,03	12,23
Dolomita ¹	1,77	1,77
Hematita ¹	10,03	10,02
Ilita ²	54,44	50,46
Montmorilonita ²	7,56	9,66
Quartzo ³	5,88	2,56
Acessórios ⁴	1	0,17

Fonte: Macedo (2007).

1 – Fundentes; 2 – Argilominerais; 3 – Quartzo e 4 - Acessórios

Através da Tabela 3.3 pode-se obter os percentuais totais de argilominerais, de fundentes, e de quartzo + acessórios, apresentados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 – Percentuais de argilominerais, fundentes e quartzo + acessórios.

Formulações	Argilominerais (%)	Fundentes (%)	Quartzo + acessórios (%)	Total
M	68,01	25,13	6,86	100
R	72,3	24,97	2,75	100

Fonte: Macedo (2007).

Com o intuito de avaliar o efeito da variação do percentual de argilominerais, fundentes e quartzo nas propriedades tecnológicas do corpo cerâmico, foram adicionados caulim, feldspato potássico e quartzo nas formulações M e R, estudadas por Macedo (2007). A variação na porcentagem da adição de argilominerais, fundentes e quartzo está entre 40 % e 50 %, uma vez que esta é uma faixa que, tecnologicamente, resulta em formulações mais adequadas aos processos industriais. Os pontos representados nos diagramas das Figuras 3.4 e 3.5 correspondem às formulações propostas, que podem ser melhor visualizadas, em porcentagem, nas Tabelas 3.5 e 3.6.

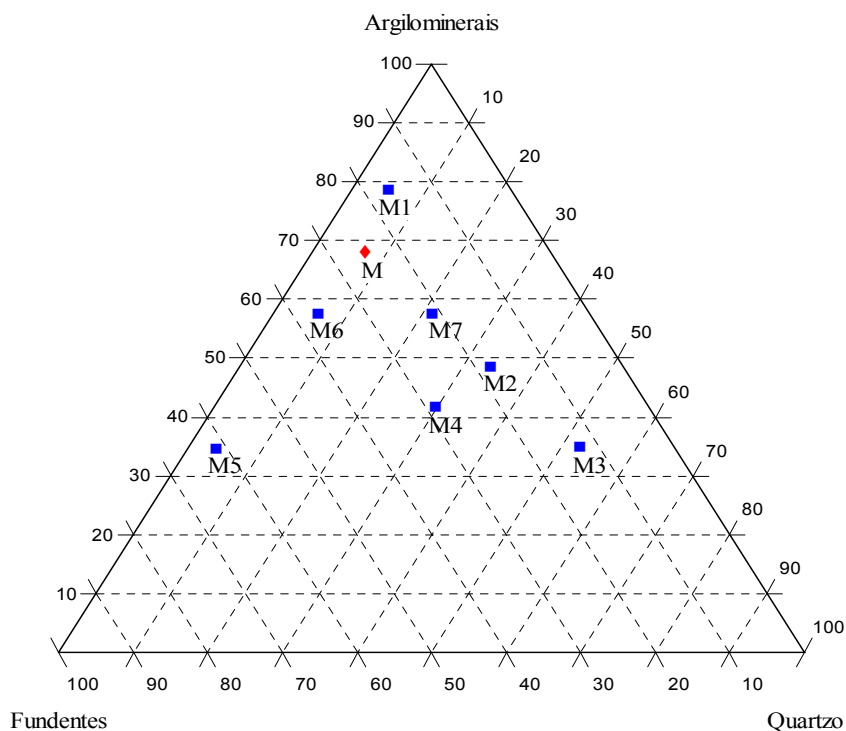


Figura 3.4: Diagrama triaxial argilomineral-fundente-quartzo das formulações do grupo M.

Tabela 3.5 - Análise racional das formulações do grupo M (% em massa).

Formulações	Argilominerais (%)	Fundentes (%)	Quartzo + acessórios (%)	Total
M	68,01	25,13	6,86	100
M1	78,67	16,75	4,57	100
M2	48,58	17,95	33,47	100
M3	34,87	12,89	52,24	100
M4	41,72	28,83	29,45	100
M5	34,70	61,80	3,50	100
M6	57,63	36,56	5,81	100
M7	57,63	21,29	21,08	100

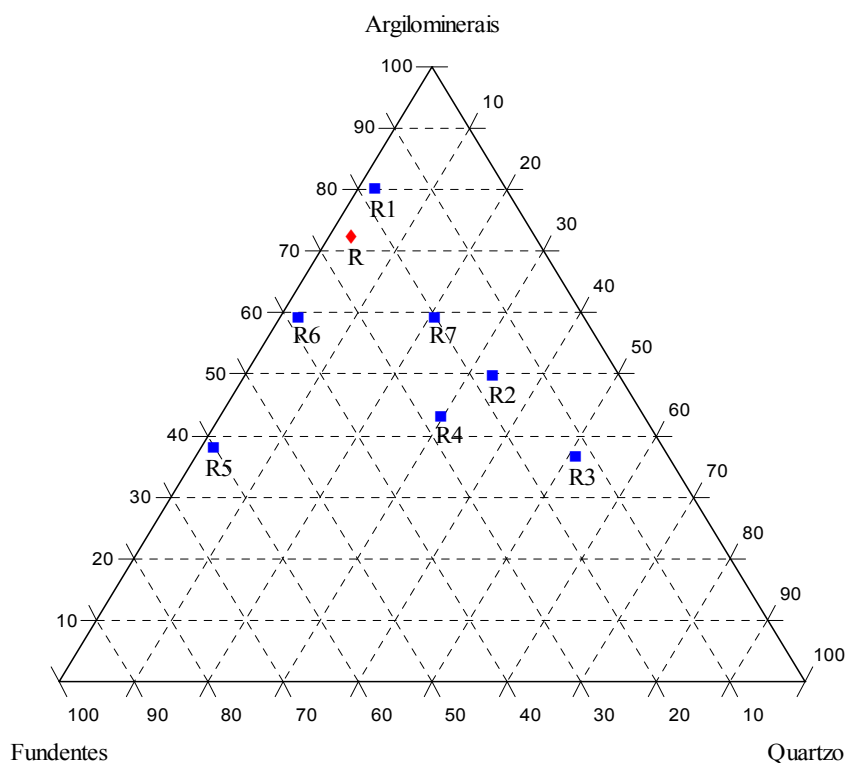


Figura 3.5: Diagrama triaxial argilomineral-fundente-quartzo das formulações do grupo R.

Tabela 3.6 - Análise racional das formulações do grupo R (% em massa).

Pontos	Argilominerais (%)	Fundentes (%)	Quartzo + acessórios (%)	Total
R	72,3	24,97	2,75	100
R1	80,21	17,83	1,95	100
R2	49,86	17,22	32,92	100
R3	36,52	12,61	50,75	100
R4	43,21	27,50	29,29	100
R5	38,05	60,51	1,44	100
R6	59,12	38,65	2,23	100
R7	59,12	20,42	20,46	100

Para a obtenção dos percentuais de argilominerais, fundentes e quartzo das formulações acima citadas, necessitou-se acrescentar os seguintes percentuais de caulim, feldspato potássico e quartzo nas formulações M e R, conforme as Tabelas 3.7 e 3.8, abaixo.

Tabela 3.7 - Porcentagem das formulações do grupo M.

Formulações	C (%)	F (%)	Q (%)	X1 (%)	X2 (%)	X3 (%)	X4 (%)	Total
M	0,00	0,00	0,00	25,00	25,00	25,00	25,00	100
C33,36	33,36	0,00	0,00	16,66	16,66	16,66	16,66	100
Q28,60	0,00	0,00	28,60	17,85	17,85	17,85	17,85	100
Q48,72	0,00	0,00	48,72	12,82	12,82	12,82	12,82	100
F13,43+ Q25,25	0,00	13,43	25,25	15,33	15,33	15,33	15,33	100
F49,90	0,00	49,90	0,00	12,75	12,75	12,75	12,75	100
F15,28	0,00	15,28	0,00	21,18	21,18	21,18	21,18	100
Q15,28	0,00	0,00	15,28	21,18	21,18	21,18	21,18	100

C – Caulim; F – Feldspato potássico; Q – Quartzo

Tabela 3.8 - Porcentagem das formulações do grupo R.

Formulações	C (%)	F (%)	Q (%)	X2 (%)	X3 (%)	Total
R	0,00	0,00	0,00	25,00	75,00	100
C28,57	28,57	0,00	0,00	17,86	53,57	100
Q31,04	0,00	0,00	31,04	17,24	51,72	100
Q49,50	0,00	0,00	49,50	12,63	37,87	100
F12,57+Q27,66	0,00	12,57	27,66	14,94	44,83	100
F47,37	0,00	47,37	0,00	13,16	39,47	100
F18,24	0,00	18,24	0,00	20,44	61,32	100
Q18,24	0,00	0,00	18,24	20,44	61,32	100

C – Caulim; F – Feldspato potássico; Q – Quartzo

3.4 – COMPOSIÇÃO DA MASSA CERÂMICA

As matérias-primas foram classificadas na peneira de 35 mesh (ABNT nº 40) e secas em estufa na temperatura de 110 °C, por um período de 24 h. Em seguida as formulações foram homogeneizadas através da mistura a seco das matérias-primas no moinho excêntrico da marca BPE Engenharia, modelo CB2-T durante 20 minutos. Na sequência as massas foram umedecidas com teor de 10 % de água, com exceção da formulação F49,90, que foi necessário o acréscimo de 12 % de água, permanecendo armazenadas em sacos plásticos por 24 horas para homogeneização da umidade no material. Os corpos-de-prova foram compactados em uma matriz de aço uniaxial de seção retangular com dimensões 60 x 20 mm, em prensa hidráulica da marca SCHULZ, modelo PHS 15 t, com uma carga de 3 t (25 MPa) e foram sinterizados com isoterma de 30 minutos e taxa de aquecimento de 5

°C/min, para cada formulação, nas temperaturas de 850 °C, 950 °C e 1050 °C, sendo confeccionadas, para cada temperatura, cinco corpos-de-prova, totalizando 240 amostras. A sinterização foi realizada em forno da marca Elektro, modelo Linn Elektro Therm, com taxa de aquecimento de 5 °C/min. O resfriamento foi obtido por convecção natural.

3.5 – CARACTERIZAÇÃO DO PRODUTO FINAL

3.5.1 – RETRAÇÃO LINEAR (RL_q)

Os corpos-de-prova foram medidos antes e após sinterização, com o auxílio de um paquímetro DIGITAL Starret 721. A retração linear de queima foi calculada através da Equação 3.2:

$$RL_q = \left(\frac{C_s - C_q}{C_s} \right) \cdot 100 \quad (3.2)$$

onde:

RL_q é a retração linear de queima (%)

C_s é o comprimento do corpo-de-prova após secagem (cm)

C_q é o comprimento do corpo-de-prova após queima (cm)

3.5.2 – ABSORÇÃO DE ÁGUA (AA)

Após sinterização os corpos-de-prova foram submersos em água por 24 h, à temperatura ambiente, na sequência retirou-se a água superficial e imediatamente as amostras foram pesadas na balança analítica TECNAL Mark 4100 (4 kg / 0,01 g). A capacidade de absorção de água foi calculada de acordo com Equação 3.3:

$$AA = \left(\frac{P_{sat} - P_s}{P_s} \right) \cdot 100 \quad (3.3)$$

onde:

AA é a absorção de água (%)

Psat é o peso do corpo-de-prova saturado de água (g)

Ps é o peso do corpo-de-prova seco (g)

3.5.3 – TENSÃO DE RUPTURA À FLEXÃO (TRF)

Para os ensaios de resistência foi utilizada uma máquina universal de ensaios mecânicos da marca SHIMADZU, modelo AG-1, com capacidade máxima de 100 KN, a qual foi acoplado um dispositivo para ensaios de resistência à flexão em três pontos, onde a distância entre apoios foi de 30 mm. Os ensaios foram realizados com uma velocidade de carregamento constante de 5 mm/min. O cálculo da tensão de ruptura à flexão foi realizado de acordo com a Equação 3.4, abaixo:

$$TRF = \frac{3PL}{2bh^2} \quad (3.4)$$

onde:

TRF é a tensão de ruptura à flexão (kgf/cm²)

P é a carga atingida no momento da ruptura (kgf)

L é a distância entre os apoios do corpo-de-prova (cm)

b é a largura do corpo-de-prova no local da ruptura (cm)

h é a altura do corpo-de-prova no local da ruptura (cm)

3.5.4 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Para a obtenção das micrografias da superfície de fratura das amostras, as mesmas foram metalizadas com ouro, no metalizador da marca BAL-TEC, modelo SCD-005, com o objetivo de se obter uma superfície condutora de elétrons, sendo posteriormente analisadas

em um MEV da marca PHILIPS, modelo XL 30 ESEM, acoplado a um espectrômetro de energia dispersiva (EDS). As amostras atacadas com ácido fluorídrico (HF) a 2 % também foram metalizadas com ouro, no metalizador da marca SHIMADZU, modelo IC-50, na sequência foram obtidas as micrografias através do microscópio da marca SHIMADZU, modelo SSX-550, também acoplado a um EDS. As amostras foram compactadas por prensagem.

3.6 – SELEÇÃO DO MODELO

O modelo de regressão linear foi obtido com base nos resultados de retração linear de queima, absorção de água e resistência à flexão, através do software “STATISTICA” versão 6. A obtenção destes modelos permite correlacionar os percentuais das formulações com as propriedades físico-mecânicas.

O ajuste do modelo foi realizado utilizando o método de seleção de variáveis *stepwise forward* e o critério utilizado na escolha do modelo foi o valor de R^2 ser maior ou igual a 60 %, pois como já foi dito anteriormente este mede a proporção da variação total da variável dependente (propriedade tecnológica), associado com o uso das variáveis independentes (teores de argilominerais, fundentes e quartzo), para cada temperatura de sinterização, adotando-se o nível de significância de 5 % ($p\text{-valor} \leq 0,05$) para a inclusão das variáveis no modelo. No caso de muita proximidade entre os valores de R^2 seleciona-se o ajuste do modelo que tem a menor temperatura de sinterização, proporcionando desta forma diminuição nos custos com o consumo de energia.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)

Na Tabela 4.1 observa-se os resultados da composição química, em forma de óxidos, das matérias-primas estudadas.

Tabela 4.1 – Composição química das matérias-primas (% em peso).

Matérias-primas	Caulim	Feldspato potássio	Quartzo
SiO ₂	49,69	60,65	90,76
Al ₂ O ₃	47,75	24,82	3,92
Fe ₂ O ₃	0,46	0,34	0,65
K ₂ O	0,59	12,27	0,35
CaO	-----	-----	1,74
SO ₃	1,36	1,57	2,39
MnO	0,01	0,02	0,04
ZnO	0,003	-----	0,004
Outros	0,13	0,34	0,14

O caulim contém SiO₂ e Al₂O₃ como principais constituintes, observando-se ainda que tanto os percentuais da sílica como os da alumina estão acima dos percentuais teóricos da caulinita (39,50 % de Al₂O₃ e 46,55 % de SiO₂). O feldspato potássico também apresenta percentuais elevados de SiO₂ e Al₂O₃, estando apenas o da sílica acima do percentual teórico, verifica-se ainda uma quantidade significativa de óxido de potássio (K₂O) proveniente do feldspato, que funcionará como fundente. O quartzo tem como principal fase constituinte a sílica (90,76 %).

O enxofre presente no caulim, no quartzo e no feldspato potássico provavelmente é proveniente da pirita.

4.2 – DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

As Figuras 4.1, 4.2 e 4.3 apresentam os difratogramas de raios X do caulim, feldspato potássico e quartzo, respectivamente.

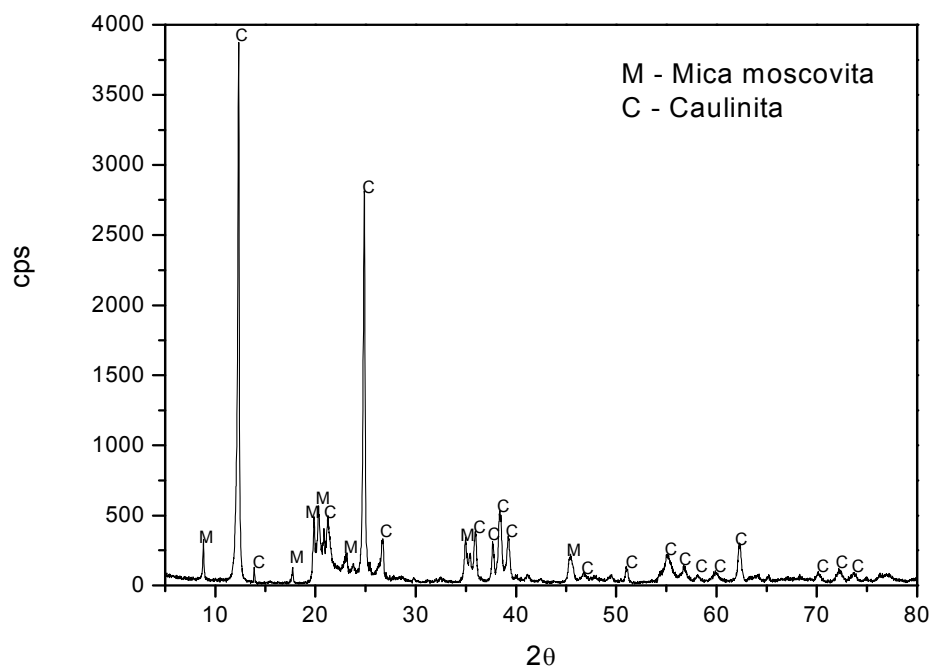


Figura 4.1: Difratograma do caulim.

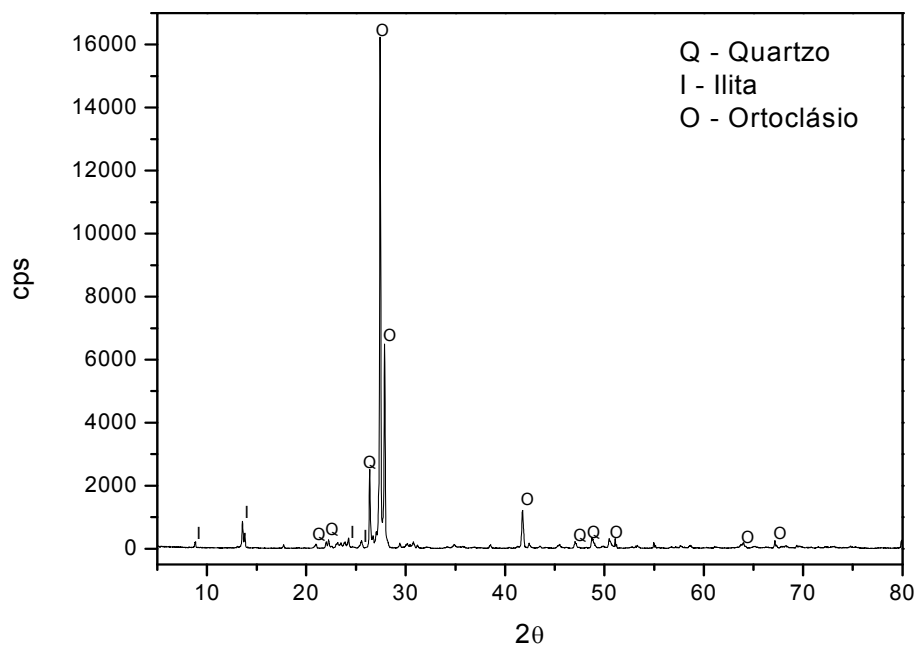


Figura 4.2: Difratograma do feldspato potássico.

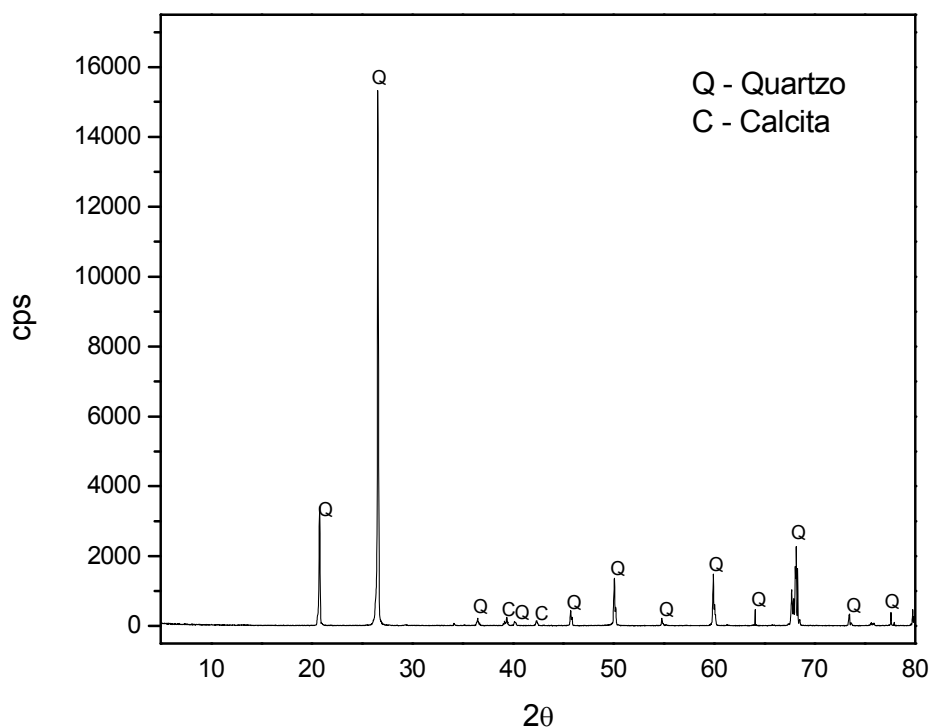


Figura 4.3: Difratoograma do quartzo.

As fases identificadas nos difratogramas do caulim (Fig. 4.1), do feldspato potássico (Fig. 4.2) e do quartzo (Fig. 4.3) estão coerentes com os resultados da análise química, apresentados na Tabela 4.1.

De acordo com o difratograma do caulim (Fig. 4.1), observa-se que os picos de maior intensidade estão associados à caulinita, principal argilomineral constituinte do caulim, confirmando os teores elevados de sílica (49,69 %) e alumina (47,75 %). Verifica-se ainda a presença de picos de intensidade menores da mica moscovita, o que justifica o teor de K_2O (0,59 %). A presença da mica moscovita deve-se ao fato de que este mineral ocorre conjuntamente com o caulim bruto da região de Parelhas/Equador no RN.

No difratograma do feldspato potássico (Fig. 4.2), identifica-se a presença de picos predominantes de ortoclásio (silicato de potássio e alumínio) e picos menos intensos de quartzo e ilita, confirmando os teores elevados de sílica (60,65 %), alumina (24,82 %) e óxido de potássio (12,27 %). A presença da ilita e do quartzo deve-se ao fato de que o feldspato potássico utilizado é proveniente da região dos pegmatitos de Parelhas/Equador no RN.

O difratograma do quartzo (Fig. 4.3) apresenta predominantemente picos intensos de quartzo, confirmando os teores elevados de sílica (90,76 %) e também verifica-se a presença de alguns picos menos intensos de calcita (CaCO_3), o que justifica o teor de CaO (1,74 %). A calcita é uma impureza encontrada no quartzo em estudo.

4.3 – ANÁLISE RACIONAL (AR)

Os resultados obtidos através da difração de raios X (DRX) e da fluorescência de raios X (FRX) serviram de base para a realização da análise racional, de acordo com o método MIDS (VARELA, 2004). Os resultados encontrados estão na Tabela 4.2, abaixo.

Tabela 4.2 – Análise racional das matérias-primas (% em massa).

Fases	Caulim	Feldspato potássico	Quartzo
Ilita ²	-----	43,62	-----
Caulinita ²	98,43	-----	-----
Ortoclásio ¹	-----	49,36	-----
Quartzo ³	-----	6,69	90,85
Calcita ¹	-----	-----	3,10
Mica moscovita ¹	1,57	-----	-----
Acessórios ⁴	-----	0,33	6,05

1 – Fundentes; 2 – Argilominerais; 3 – Quartzo e 4 - Acessórios

De acordo com os dados da Tabela 4.2 pode-se verificar que a caulinita é o principal argilomineral constituinte do caulim (98,43 %) e observa-se também a presença de mica moscovita (1,57 %). Os principais constituintes do feldspato potássico são o ortoclásio (49,36 %) e a ilita (43,62 %), verificando-se também a presença de quartzo (6,69 %) e uma pequena porcentagem de acessórios (0,33 %). Já o quartzo é constituído principalmente por SiO_2 (90,85 %), constando-se também a presença de calcita (3,10 %) e acessórios (6,05 %).

4.4 – ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA)

As Figuras 4.4, 4.5 e 4.6 apresentam as curvas de análise térmica diferencial do caulim, feldspato potássico e quartzo, respectivamente.

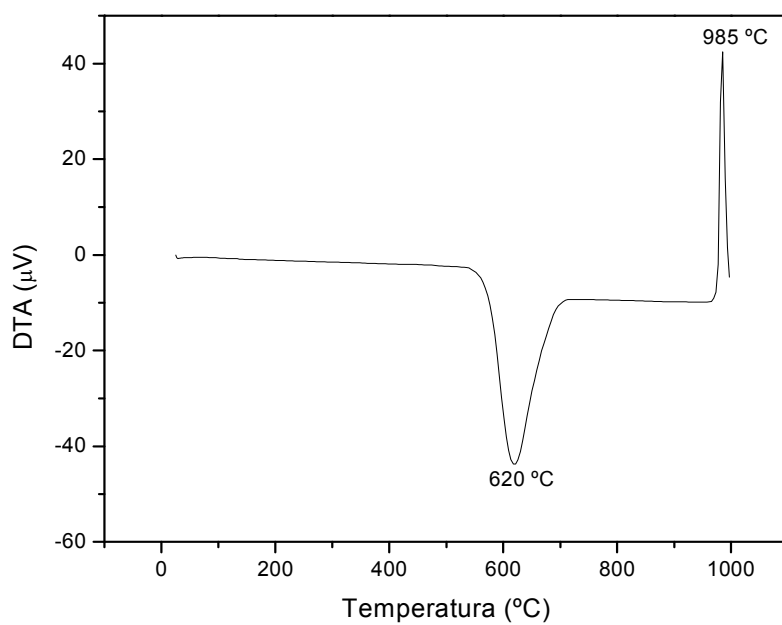


Figura 4.4: Curva DTA do caulim.

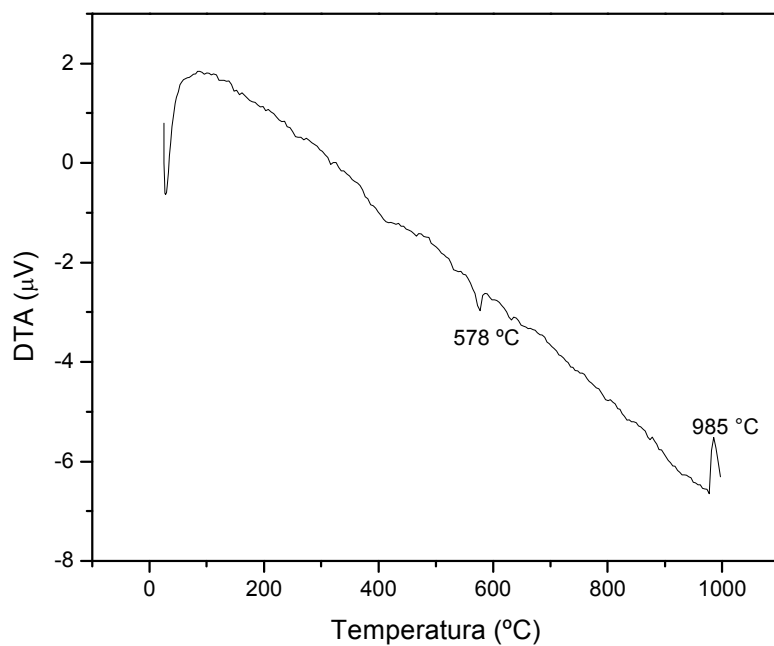


Figura 4.5: Curva DTA do feldspato potássico.

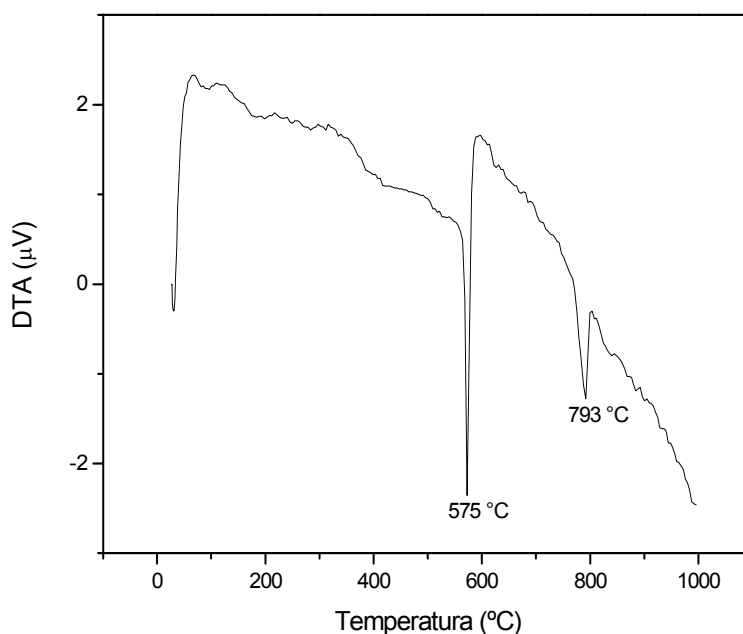


Figura 4.6: Curva DTA do quartzo.

A curva de DTA do caulim (Fig. 4.4) apresenta um pico endotérmico por volta de 620 °C, que está associado a desidroxilação da caulinita, a temperatura deste pico oscila entre 500 e 700 °C, observa-se também a presença de um pico exotérmico em torno de 985 °C, nesta temperatura a caulinita se decompõe em uma fase minoritária conhecida como espinélio de Si-Al, que está associada a formação de mulita primária e outra fase de aluminosilicatos amorfos, que proporciona a formação de mulita secundária (BARBA *et al.*, 1997).

Através da análise da curva DTA do feldspato potássico (Fig. 4.5) observa-se um pico endotérmico em torno de 578 °C, que está associado a transformação do quartzo α para o quartzo β (BARBA *et al.*, 1997). Pode-se verificar também a presença de um pico exotérmico em torno de 985 °C, que está associado ao ponto ternário do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$, ou seja, é ponto de fusão do feldspato potássico (GRIMSHAW, 1971).

Para a curva DTA do quartzo (Fig. 4.6) observa-se um pico endotérmico a 575 °C que está associado a transição do quartzo α para o quartzo β . A presença de um pico endotérmico a aproximadamente 793 °C, deve-se a decomposição da calcita (CaCO_3) com liberação de CO_2 (BARBA *et al.*, 1997).

4.5 – ANÁLISE GRANULOMÉTRICA (AG)

Nas Figuras 4.7, 4.8 e 4.9 pode-se observar a distribuição de tamanho de partícula do caulim, quartzo e feldspato potássico, respectivamente.

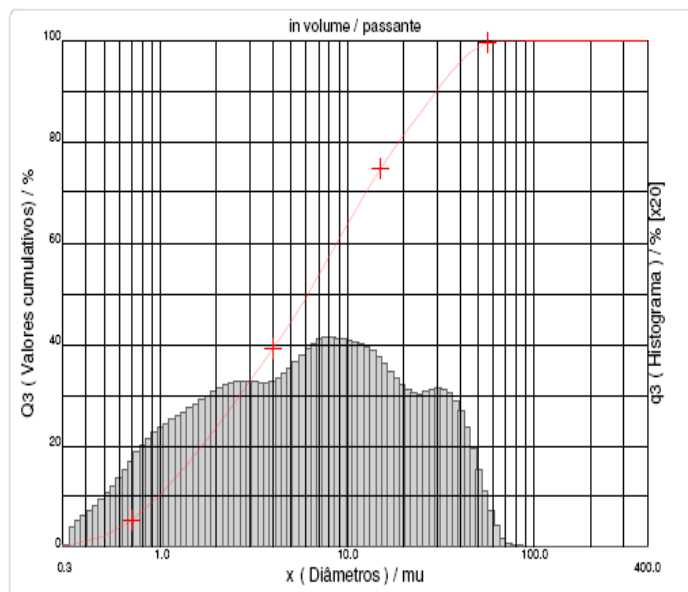


Figura 4.7: Granulometria do caulim.

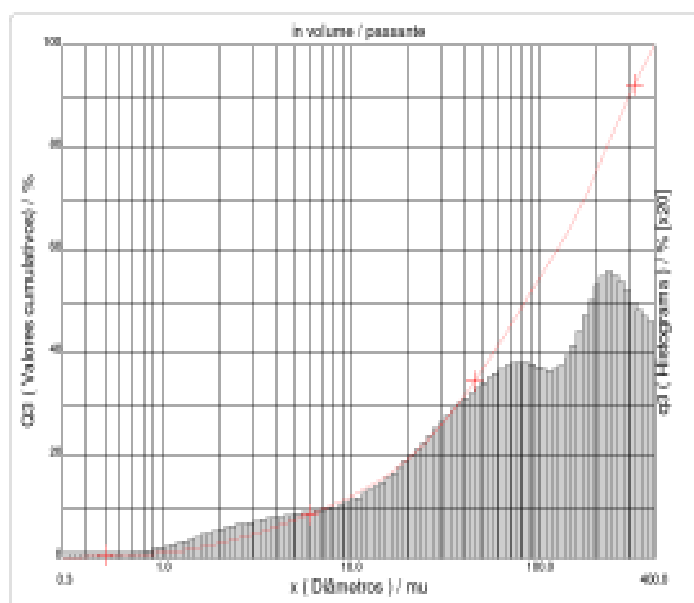


Figura 4.8: Granulometria do quartzo.

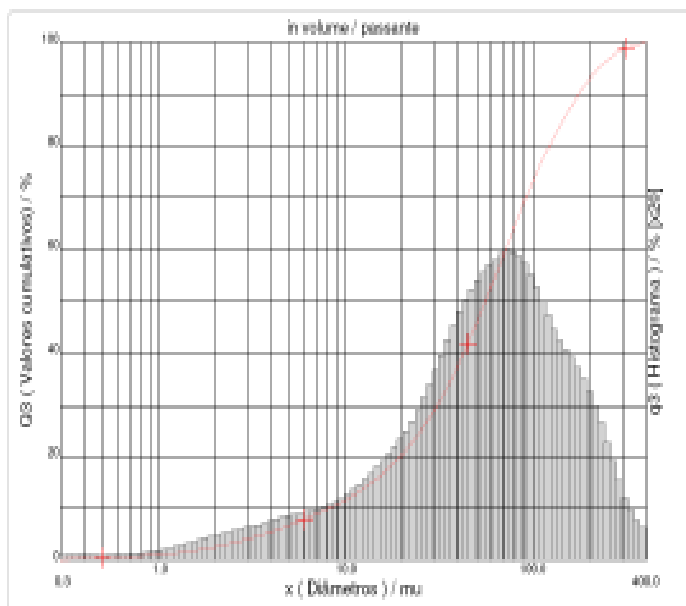


Figura 4.9: Granulometria do feldspato potássico.

A distribuição granulométrica do caulim está representada na Fig. 4.7, a caulinita proveniente do caulim é tipicamente constituída por uma distribuição larga de tamanho de partículas, relacionado com o processo geológico de formação (GRIMSHAW, 1971). Provavelmente a região entre 15 μm e 75 μm (limite da peneira 200 mesh) é predominantemente relacionada com a presença de mica, anteriormente identificada no DRX. Deste modo, a curva de distribuição de tamanho de partícula reflete uma distribuição larga característica do caulim. Os resultados mostram ainda que a curva da distribuição é trimodal e apresentou tamanho médio de partícula (D_m) igual a 11,05 μm , D_{10} de 0,97 μm e D_{90} de 29,95 μm . Pode-se verificar também que o D_{50} é igual a 6,15 μm diferindo do D_m , comprovando que a distribuição não é simétrica. Através da análise da curva verifica-se que existe uma assimetria à esquerda.

A Fig. 4.8 representa a distribuição granulométrica do quartzo, esta distribuição de tamanho de partículas é característica de um minério de alta dureza que foi submetido a um processo de britagem em moinho de martelos, que produz distribuição de tamanhos tipicamente na faixa entre 1 μm e 1 mm (REED, 1995). Como o referido material foi previamente submetido a uma operação de classificação granulométrica em peneira 35 mesh (420 μm) a distribuição é predominantemente abaixo de 400 μm . A granulometria do quartzo é representada por uma distribuição bimodal, com uma cauda entre 1 μm e 10 μm

gerada predominantemente pelo choque entre as partículas de quartzo. Observa-se também uma distribuição de tamanho de partículas larga, com D_{10} de 7,37 μm e D_{90} de 294,04 μm . Verifica-se ainda que acima do limite de detecção do equipamento (400 μm) existe uma população de partículas. Analisando-se a curva pode-se verificar que existe uma assimetria à esquerda.

A distribuição granulométrica do feldspato potássico está representada na Fig. 4.9, este tipo de distribuição é típica de minérios que passaram por um processo de britagem seguido de moagem em moinho contínuo (REED, 1995). Sendo que, ao final da moagem foi realizada uma classificação em peneira 35 mesh (420 μm). A granulometria desta matéria-prima representa uma curva unimodal, com uma cauda entre 1 μm e 10 μm gerada predominantemente pelo choque entre as partículas de feldspato. Verifica-se ainda que o D_m é igual a 76,81 μm e uma faixa de partículas larga, com D_{10} de 8,07 μm e D_{90} de 175,98 μm . Mais uma vez verifica-se diferença entre o D_{50} (55,66 μm) e o D_m (76,81 μm), ou seja, a distribuição dos dados não é simétrica. Através da análise da curva constata-se que existe uma assimétrica à esquerda.

4.6 – RETRAÇÃO LINEAR DE QUEIMA (RLq)

A Figura 4.10 apresenta os resultados da retração linear de queima das formulações M (50 % de argila plástica para 50 % de não-plástica); C33,36 (33,36 % de caulim) e F13,43+Q25,25 (feldspato potássico e 25,25 % de quartzo).

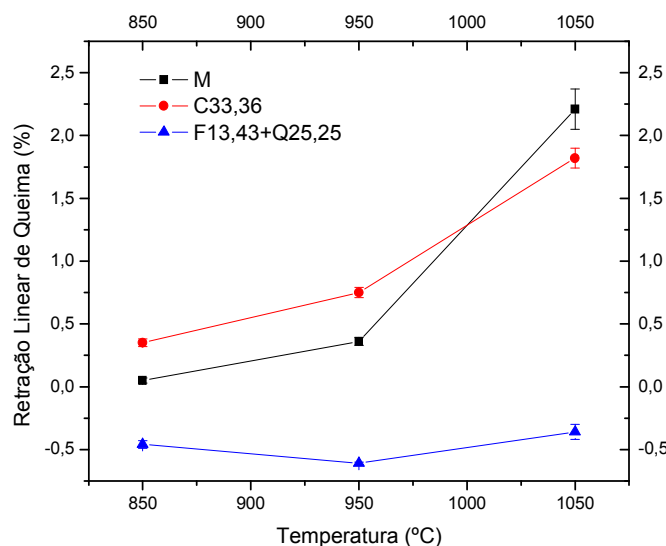


Figura 4.10: Retração linear de queima das formulações M; C33,36 e F13,43+Q25,25.

Na Fig. 4.10 verifica-se que a formulação C33,36 obteve um aumento na retração linear de queima em relação à formulação M, com exceção das temperaturas superiores a aproximadamente 1000 °C, onde este aumento permaneceu, porém foi inferior ao da formulação padrão M. A formulação F13,43+Q25,25 obteve um comportamento diferente das demais formulações na faixa de temperatura de 850 °C até 950 °C, onde o material expandiu, e a partir de então passou a retrair até 1050 °C.

No DRX do caulim verifica-se a presença de mica moscovita que possivelmente está associada a redução na retração linear de queima, a partir de aproximadamente 1000 °C na formulação C33,36. A presença de sílica livre, proveniente do quartzo e do feldspato potássico promoveram redução na retração linear de queima na formulação F13,43+Q25,25 (SANTOS, 1989).

A Figura 4.11 apresenta os resultados da retração linear de queima das formulações R (75 % de argila plástica para 25 % de não-plástica); C28,57 (28,57 % de caulim) e F12,57+Q27,66 (12,57 % de feldspato potássico e 27,66 % de quartzo).

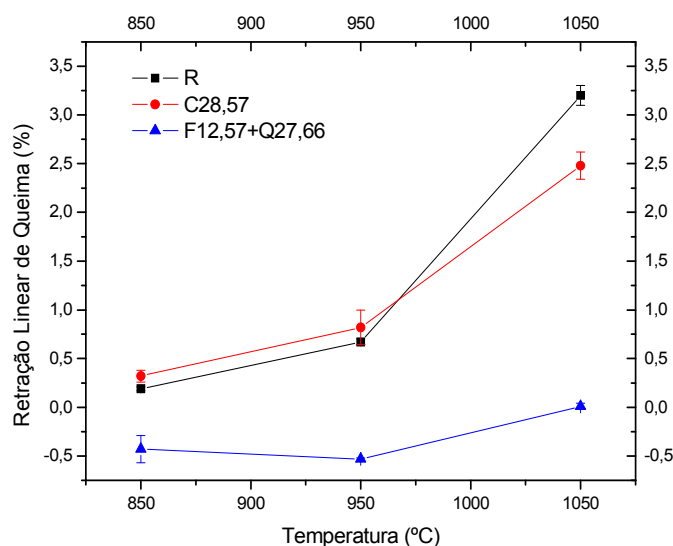


Figura 4.11: Retração linear de queima das formulações R; C28,57 e F12,57+Q27,66.

No que refere-se a Fig. 4.11 percebe-se que a formulação C28,57 obteve um comportamento semelhante ao da curva da formulação padrão R. A formulação F12,57+Q27,66 também obteve um comportamento diferente das demais formulações na faixa de temperatura de 850 °C até 950 °C, onde o material expandiu, e a partir de então passou a retrair até 1050 °C.

A diminuição na retração linear de queima na formulação C28,57 a partir de aproximadamente 960 °C também está associada a presença da mica moscovita, assim como na formulação C33,36. A redução na retração linear de queima na formulação F12,57+Q27,66, assim como na formulação F13,43+Q25,25 também está associada a presença de sílica livre (SANTOS, 1989).

A Figura 4.12 apresenta os resultados da retração linear de queima das formulações M (50 % de argila plástica para 50 % de não-plástica); F15,28 e F49,90 (15,28 % e 49,90 % de feldspato potássico, respectivamente).

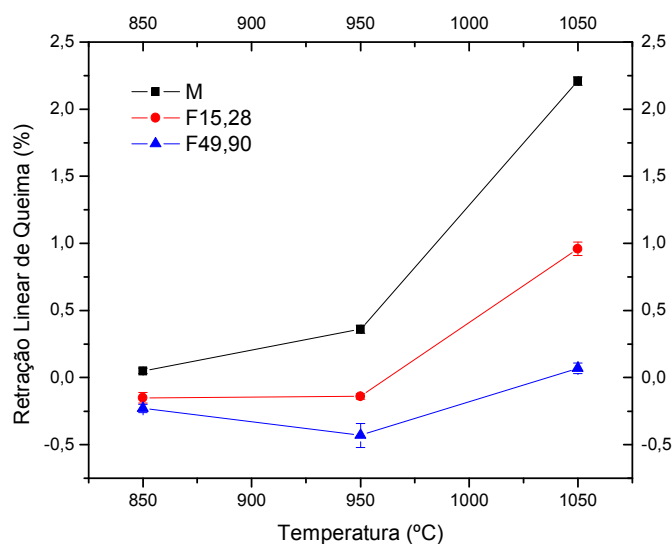


Figura 4.12: Retração linear de queima das formulações M; F15,28 e F49,90.

De acordo com a Fig. 4.12 pode-se observar que a formulação F15,28 expandiu em comparação a formulação padrão M, porém manteve-se com o valor da expansão praticamente constante até a temperatura de 950 °C, passando a partir de então a retrair. A formulação F49,90, ao contrário da formulação F15,28, não se manteve constante desde a temperatura inicial, tendendo a expandir cada vez mais até a temperatura de 950 °C. A partir de então houve retração deste material até a temperatura de 1050 °C, porém com valores inferiores ao da formulação F15,28. Dessa forma percebe-se que à medida que há o aumento da adição do feldspato potássico na formulação padrão M, o material tende a aumentar a expansão até a temperatura de 950 °C e passa a retrair a partir de então até a temperatura de 1050 °C, porém percebe-se que os valores obtidos são inferiores aos da formulação padrão M, ou seja, a adição deste fundente reduz, de toda forma, a retração.

No DRX do feldspato potássico verifica-se a presença de quartzo, que promove redução na retração linear de queima nas formulações F15,28 e F49,90 (SANTOS, 1989).

A Figura 4.13 apresenta os resultados da retração linear de queima das formulações R (75 % de argila plástica para 25 % de não-plástica); F18,24 e F47,37 (18,24 % e 47,37 % de feldspato potássico, respectivamente).

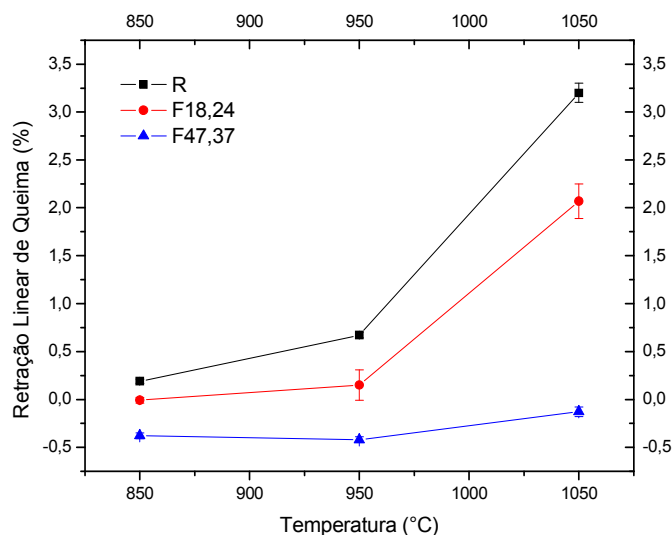


Figura 4.13: Retração linear de queima das formulações R; F18,24 e F47,37.

Observa-se na Fig. 4.13 que a formulação F18,24 apresenta comportamento semelhante ao da formulação R, em todas as temperaturas, no entanto constatou-se uma discreta expansão no material a 850 °C em relação à mesma. A partir desta temperatura inicia-se uma leve retração até 950 °C e desde então este aumento permanece de forma mais acentuada até 1050 °C. Na formulação F47,37 verifica-se que ocorreu expansão de 850 °C até 950 °C, e com o aumento da temperatura inicia-se uma retração até 1050 °C. Desta forma percebe-se que ao ocorrer o aumento na adição do feldspato potássico na formulação padrão M, o corpo cerâmico tende a expandir de 850 °C a 950 °C, e a partir de então tende a retrair até 1050 °C, verificando-se ainda que os valores de retração sempre tendem a ser inferiores aos valores da formulação R.

A redução na retração linear de queima nas formulações F18,24 e F47,37 também está associada a presença quartzo, assim como nas formulações F15,28 e F49,90 (SANTOS, 1989).

A Figura 4.14 apresenta os resultados da retração linear de queima das formulações M (50 % de argila plástica para 50 % de não-plástica); Q15,28; Q28,60 e Q48,72 (15,28 %, 28,60 % e 48,72 % de quartzo, respectivamente).

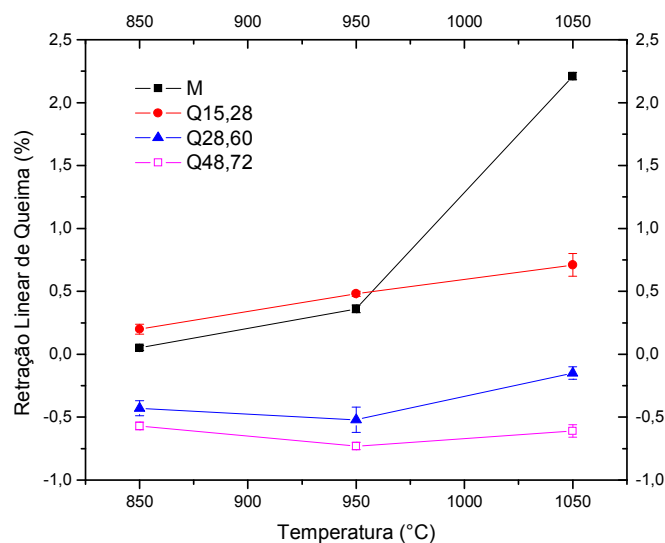


Figura 4.14: Retração linear de queima das formulações M; Q15,28; Q28,60 e Q48,72.

Na Fig. 4.14 pode-se observar que a formulação Q15,28 apresenta um comportamento semelhante ao da curva da formulação padrão M de 850 °C até 950 °C, a partir de então ocorre uma diminuição superior a 100 % nos valores de retração, em relação à formulação padrão M, na temperatura de 1050 °C. O comportamento das formulações Q28,60 e Q48,72 é semelhante, no entanto divergiu das demais pois ocorreu expansão de 850 °C até 950 °C. A partir de então o material destas formulações passou a retrair até 1050 °C, sendo este comportamento semelhante ao das demais formulações nesta mesma temperatura.

O quartzo presente nas formulações Q15,28; Q28,60 e Q48,72 promove redução na retração linear de queima (SANTOS, 1989).

A Figura 4.15 apresenta os resultados da retração linear de queima das formulações R (75 % de argila plástica para 25 % de não-plástica); Q18,24; Q31,04 e Q49,50 (18,24 %; 31,04 % e 49,50 % de quartzo, respectivamente).

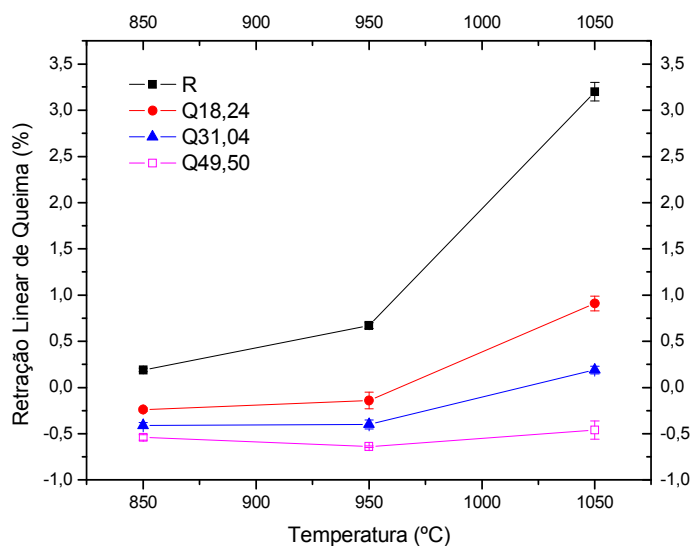


Figura 4.15: Retração linear de queima das formulações R; Q18,24; Q31,04 e Q49,50.

Observa-se na Fig. 4.15 que na faixa de temperatura de 850 °C a 950 °C, nas formulações Q18,24 e Q31,04, o comportamento das curvas é semelhante e permaneceu praticamente constante, divergindo da formulação padrão M, pois nestas formulações ocorreu expansão nos corpos cerâmicos. A formulação Q49,50 se difere das demais por expandir na faixa de temperatura de 850 °C a 950 °C, permanecendo com o mesmo comportamento de retração das demais formulações, ou seja, de retração, até 1050 °C. Sendo assim, percebe-se que ocorreu uma diminuição nos valores de retração, com o aumento do percentual de quartzo adicionado.

Assim como, nas formulações anteriores a redução na retração linear de queima também foi promovida pela presença do quartzo (SANTOS, 1989).

4.7 – ABSORÇÃO DE ÁGUA (AA)

A Figura 4.16 apresenta os resultados da absorção de água das formulações M (50 % de argila plástica para 50 % de não-plástica); C33,36 (33,36 % de caulim) e F13,43+Q25,25 (13,43 % de feldspato potássico e 25,25 % de quartzo).

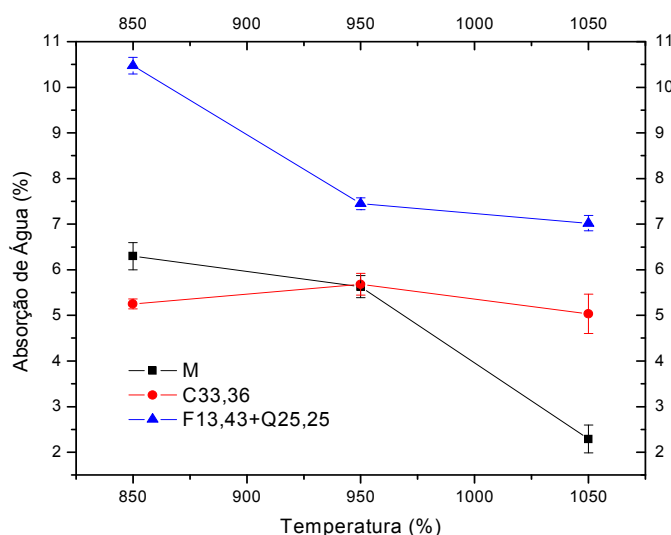


Figura 4.16: Absorção de água das formulações M; C33,36 e F13,43+Q25,25.

Na Figura 4.16 verifica-se que na faixa de temperatura de 850 °C a 950 °C, a formulação C33,36 obteve um aumento nos valores de absorção de água, porém com resultados inferiores aos da formulação padrão M. A formulação F13,43+Q25,25 obteve uma diminuição nos valores de absorção de água, porém os mesmos foram superiores aos da formulação padrão M.

Na faixa de temperatura de 950 °C a 1050 °C todas as formulações apresentaram um comportamento semelhante, ou seja, decréscimo nos valores de absorção de água, porém foram superiores ao da formulação padrão M.

De acordo com a Figura 4.10 exposta anteriormente, comprova-se que há coerência entre os resultados das curvas de retração linear de queima e absorção de água, ou seja, à medida que os valores de retração aumentaram, consequentemente a absorção diminuiu.

No DRX do caulim observa-se a presença de mica moscovita, este fundente é responsável pela diminuição nos valores de absorção de água, a partir de 950 °C, na

formulação C33,36, que ocorre devido a formação de fase vítrea, resultando no fechamento dos poros (SOUSA *et al.*, 2007).

Na formulação F13,43+Q25,25 observa-se que com o aumento da temperatura ocorre diminuição nos valores de absorção de água, e esta redução, assim como na formulação C33,36, também ocorre pela presença do feldspato potássico (SOUSA *et al.*, 2007).

A Figura 4.17 apresenta os resultados da absorção de água das formulações R (75 % de argila plástica para 25 % de não-plástica); C28,57 (28,57 % de caulim) e F12,57+Q27,66 (12,57 % de feldspato potássico e 27,66 % de quartzo).

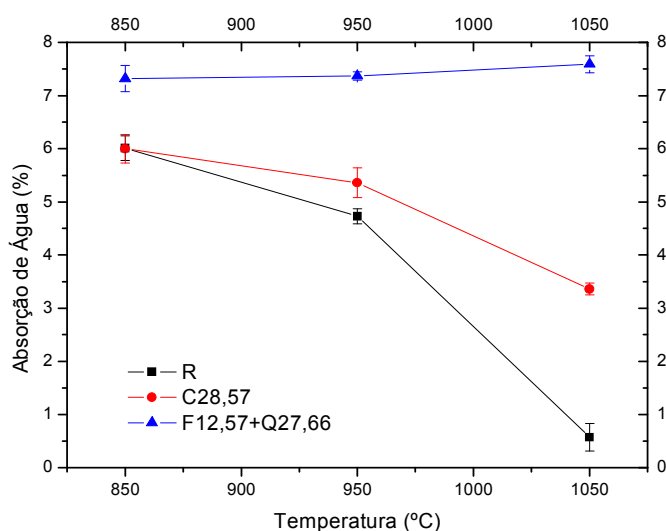


Figura 4.17: Absorção de água das formulações R; C28,57 e F12,57+Q27,66.

No que se refere a Fig. 4.17, percebe-se que em todas as temperaturas, as formulações C28,57 e F12,57+Q27,66, obtiveram valores de absorção de água superiores aos da formulação padrão R, porém enquanto a formulação F12,57+Q27,66 apresentou valores relativamente constantes, com o aumento da temperatura, a formulação C28,57 demonstrou um comportamento semelhante ao da formulação padrão R.

A diminuição nos valores de absorção de água na formulação C28,57, com o aumento da temperatura também está associada a presença de mica moscovita, assim como na formulação C33,36 (SOUSA *et al.*, 2007).

A Figura 4.18 apresenta os resultados da absorção de água das formulações M (50 % de argila plástica para 50 % de não-plástica); F15,28 e F49,90 (15,28 % e 49,90 % de feldspato potássico, respectivamente) e a Figura 4.19 apresenta os resultados da absorção de água das formulações R (75 % de argila plástica para 25 % de não-plástica); F18,24 e F47,37 (18,24 % e 47,37 % de feldspato potássico, respectivamente).

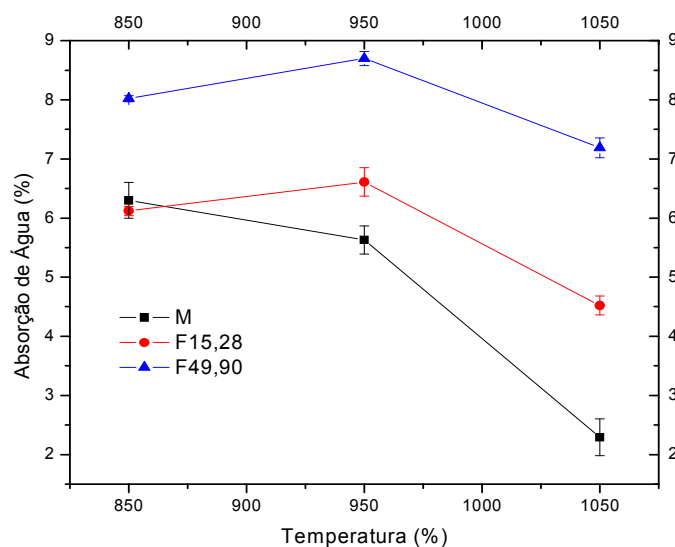


Figura 4.18: Absorção de água das formulações M; F15,28 e F49,50.

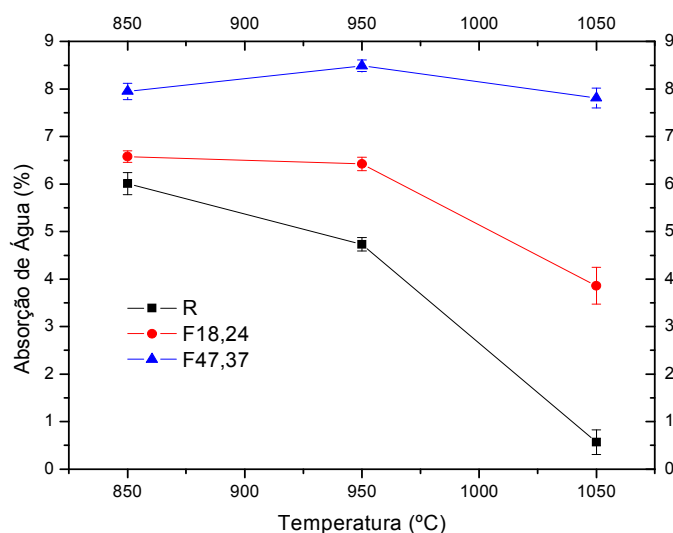


Figura 4.19: Absorção de água das formulações R; F18,24 e F47,37.

De acordo com o resultado das curvas das Figuras 4.18 e 4.19, observa-se que a adição de feldspato potássico nas formulações padrão M e R, não promoveu comportamento

diferenciado na absorção de água, que possivelmente está associado ao fato da proximidade nos teores de fundente nestas formulações. Observa-se nas Figuras 4.12 e 4.13 anteriormente expostas, que há coerência entre os resultados das curvas de retração linear de queima e absorção de água, ou seja, à medida que os valores da retração aumentaram, consequentemente a absorção diminuiu.

Nas formulações acima, a partir de 950 °C ocorre diminuição nos valores de absorção de água, promovida pela presença do feldspato potássico (SOUSA *et al.*, 2007).

A Figura 4.20 apresenta os resultados da absorção de água das formulações M (50 % de argila plástica para 50 % de não-plástica); Q15,28; Q28,60 e Q48,72 (15,28 %; 28,60 % e 48,72 % de quartzo, respectivamente).

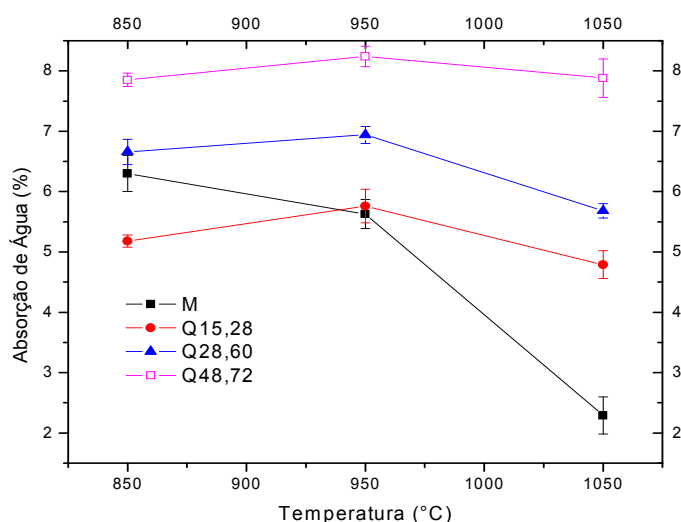


Figura 4.20: Absorção de água das formulações M; Q15,28; Q28,60 e Q48,72.

Na Figura 4.20 o comportamento das curvas de absorção de água das formulações Q15,28, Q28,60 e Q48,72 é semelhante entre si e com valores superiores aos da formulação padrão M, com exceção da formulação Q15,28 na faixa de temperatura de 850 °C a 950 °C. Observa-se na Figura 4.14 anteriormente exposta, que há coerência entre os resultados das curvas de retração linear de queima e absorção de água.

No DRX do quartzo observa-se a presença de calcita, possivelmente este fundente é responsável pela diminuição nos valores de absorção de água, a partir de 950 °C, nas

formulações com quartzo, que ocorre devido a formação de fase vítrea, resultando no fechamento dos poros.

A Figura 4.21 apresenta os resultados da absorção de água das formulações R (75 % de argila plástica para 25 % de não-plástica); Q18,24; Q31,04 e Q49,50 (18,24 %; 31,04 % e 49,50 % de quartzo, respectivamente).

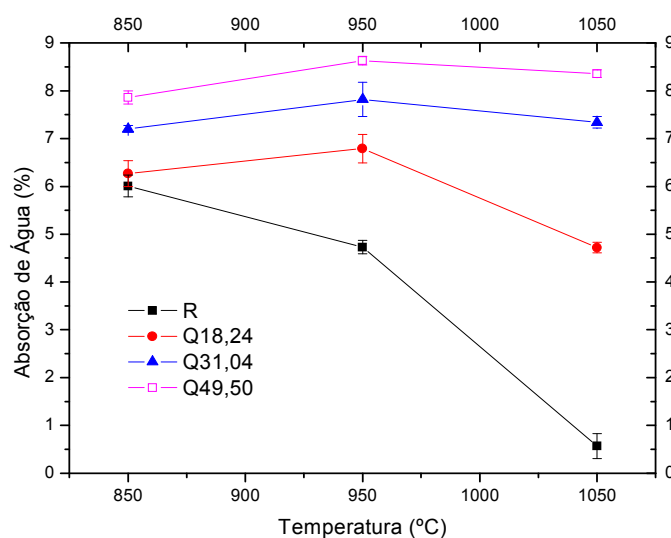


Figura 4.21: Absorção de água das formulações R; Q18,24; Q31,04 e Q49,50.

Na Figura 4.21 observa-se que as formulações Q18,24, Q31,04 e Q49,50, apresentaram valores superiores de absorção de água em relação a formulação padrão R, em todas as temperaturas. Na faixa de temperatura de 850 °C a 950 °C ocorre um aumento nos valores de absorção de água, divergindo do comportamento da formulação padrão R. No entanto, na faixa de temperatura de 950 °C a 1050 °C o comportamento das formulações com adição de quartzo é semelhante ao da formulação padrão R, ou seja, ocorre um decréscimo nos valores de absorção de água com o aumento da temperatura. Observa-se na Figura 4.15 anteriormente exposta, que há coerência entre os resultados das curvas de retração linear de queima e absorção de água.

A diminuição nos valores de absorção de água nas formulações com quartzo, a partir de 950 C, possivelmente também está associada a presença da calcita, assim como nas formulações do grupo M (Fig. 4.20).

4.8 – TENSÃO DE RUPTURA À FLEXÃO (TRF)

A Figura 4.22 apresenta os resultados da tensão de ruptura à flexão das formulações M (50 % de argila plástica para 50 % de não-plástica); C33,36 (33,36 % de caulim) e F13,43+Q25,25 (13,43 % de feldspato potássico e 25,25 % de quartzo).

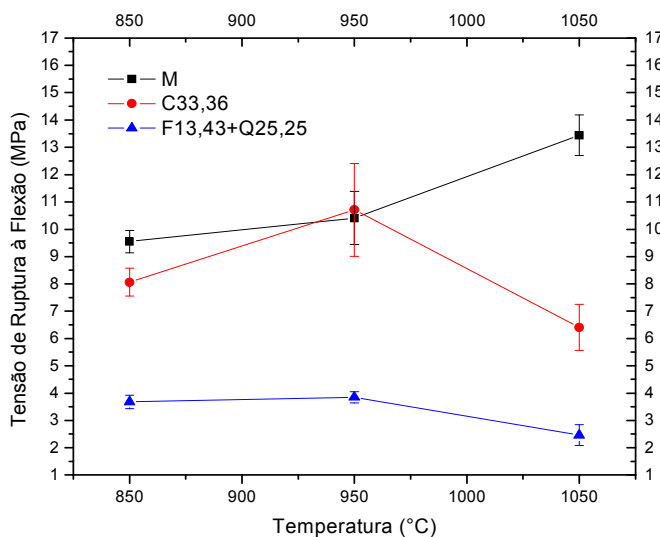


Figura 4.22: Tensão de ruptura à flexão das formulações M; C33,36 e F13,43+Q25,25.

Na Figura 4.22 pode-se observar que a formulação C33,36 apresentou diminuição nos valores da tensão de ruptura à flexão. Observa-se também um comportamento semelhante ao da formulação padrão M na faixa de temperatura de 850 °C a 950 °C, enquanto que no intervalo de temperatura de 950 °C a 1050 °C o comportamento diverge do da formulação padrão M.

A formulação F13,43+Q25,25 apresentou uma diminuição bastante significativa nos valores de tensão de ruptura à flexão em relação a formulação padrão M, em todas as temperaturas estudadas. Além disso, pode-se observar que estes valores se mantêm praticamente constante até a temperatura de 950 °C, decrescendo a partir de então, até a temperatura de 1050 °C.

Na formulação C33,36 ocorreu diminuição na tensão de ruptura à flexão devido a diminuição de álcalis que foi provocada pela adição deste argilomineral, além disso o caulim

é constituído por partículas maiores do que as partículas de argilas o que contribui para diminuir a reatividade.

Na formulação F13,43+Q25,25 ocorreu uma diminuição na tensão de ruptura à flexão, a partir de 950 °C, possivelmente devido ao fato de que o feldspato potássico e quartzo se comportam como uma carga inerte, interferindo nos mecanismos de densificação da argila.

A Figura 4.23 apresenta os resultados da tensão de ruptura à flexão das formulações R (75 % de argila plástica para 25 % de não-plástica); C28,57 (28,57 % de caulim) e F12,57+Q27,66 (12,57 % de feldspato potássico e 27,66 % de quartzo).

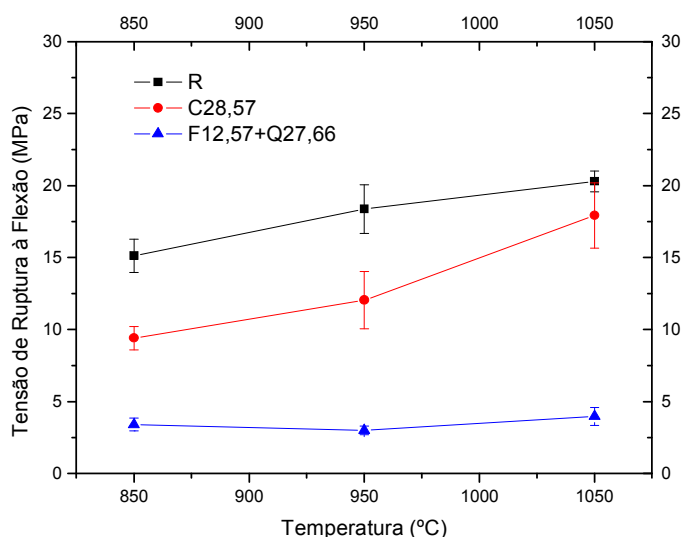


Figura 4.23: Tensão de ruptura à flexão das formulações R; C28,57 e F12,57+Q27,66.

No que diz respeito a Figura 4.23 pode-se observar que os valores da tensão de ruptura à flexão da formulação C28,57, apresentam um comportamento similar ao da formulação padrão R, em todas as temperaturas, porém com valores inferiores.

A formulação F12,57+Q27,66, tal qual F13,43+Q25,25 também apresentou uma diminuição, em valor absoluto, bastante significativa nos valores de tensão de ruptura à flexão em relação a formulação padrão R, em todas as temperaturas estudadas. Além disso, pode-se observar que os valores desta tensão decrescem até 950 °C, elevando-se a partir de então, até a temperatura de 1050 °C.

Nas formulações C28,57 e F12,57+Q27,66, a partir de 950 °C ocorre um comportamento contrário ao das formulações do grupo M, possivelmente devido a diminuição na porcentagem do caulim e do feldspato potássico.

A Figura 4.24 apresenta os resultados da tensão de ruptura à flexão das formulações M (50 % de argila plástica para 50 % de não-plástica); F15,28 e F49,90 (15,28 % e 49,90 % de feldspato potássico, respectivamente).

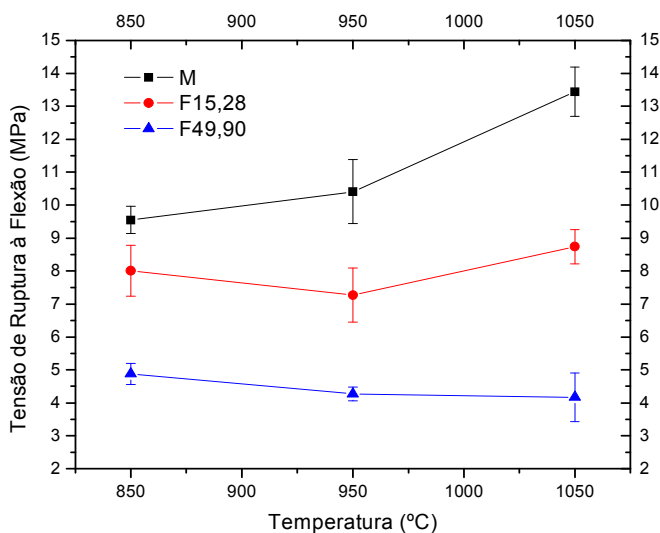


Figura 4.24: Tensão de ruptura à flexão das formulações M; F15,28 e F49,90.

De acordo com a Figura 4.24, verifica-se que as formulações F15,28 e F49,90 obtiveram valores de tensão de ruptura à flexão inferiores aos da formulação padrão M, em todas as temperaturas analisadas. Estas duas formulações apresentaram comportamento semelhante entre si, divergindo do comportamento da formulação padrão M, até a temperatura de 950 °C. Já na faixa de temperatura 950 °C a 1050 °C, a formulação F15,28 apresentou comportamento semelhante ao da formulação padrão M, ambas divergindo da formulação F49,90.

A diminuição nos valores de tensão de ruptura à flexão foi acarretada pela presença do fundente, que gerou um aumento na formação de fase vítrea (SOUSA *et al.*, 2007).

A Figura 4.25 apresenta os resultados da tensão de ruptura à flexão das formulações R (75 % de argila plástica para 25 % de não-plástica); F18,24 e F47,37 (18,24 % e 47,37 % de feldspato potássico, respectivamente).

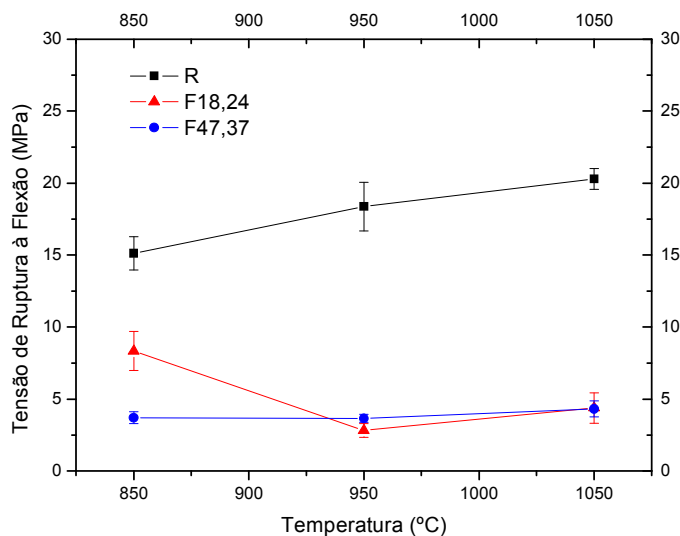


Figura 4.25: Tensão de ruptura à flexão das formulações R; F18,24 e F47,37.

Na Figura 4.25, observou-se que os valores de tensão de ruptura à flexão das formulações F18,24 e F47,37 foram inferiores aos da formulação padrão R, porém com comportamento diversificado. No caso da faixa de temperatura de 850 °C a 950 °C, enquanto os valores da tensão da formulação F18,24 decresceram, os valores da formulação F47,37 tenderam a permanecer constantes. Já a partir desta faixa de temperatura até 1050 °C, essas duas formulações apresentaram o comportamento praticamente igual e com valores ascendentes.

Assim como nas formulações do grupo M, a diminuição nos valores de tensão de ruptura à flexão nas formulações F18,24 e F47,37 também foi acarretada pela presença do fundente.

A Figura 4.26 apresenta os resultados da tensão de ruptura à flexão das formulações M (50 % de argila plástica para 50 % de não-plástica); Q15,28; Q28,60 e Q48,72 (15,28 %; 28,60 % e 48,72 % de quartzo, respectivamente).

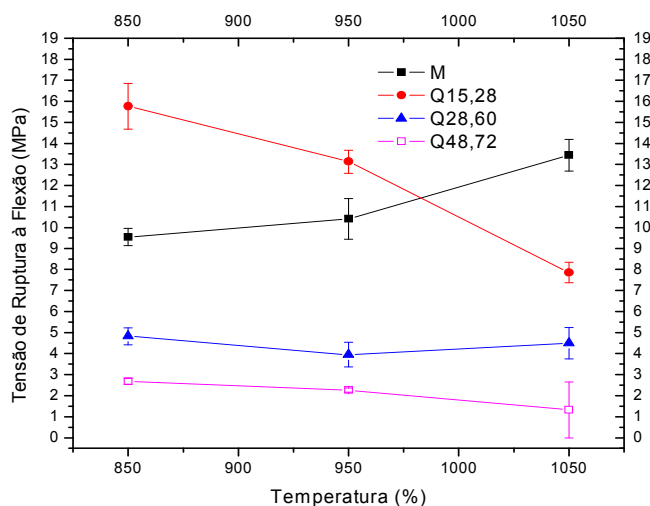


Figura 4.26: Tensão de ruptura à flexão das formulações M; Q15,28; Q28,60 e Q48,72.

De acordo com a Figura 4.26, observou-se que os valores da tensão de ruptura à flexão de todas as formulações, foram inferiores aos da formulação padrão M, com exceção da formulação Q15,28, na faixa de 850 °C a aproximadamente 980 °C. Na faixa de temperatura de 850 °C, o comportamento das formulações com acréscimo de quartzo é similar entre si, divergindo do comportamento da formulação padrão M. A partir de 950 °C a formulação Q28,60 apresenta comportamento semelhante ao da formulação padrão M, enquanto que o comportamento da formulação Q48,72 diverge.

A diminuição na resistência à flexão nas formulações Q15,28; Q28,60 e Q48,72, ocorre possivelmente devido ao fato do quartzo se comportar como uma carga inerte.

A Figura 4.27 apresenta os resultados da tensão de ruptura à flexão das formulações R (75 % de argila plástica para 25 % de não-plástica); Q18,24; Q31,04 e Q49,50 (18,24 %; 31,04 % e 49,50 % de quartzo, respectivamente).

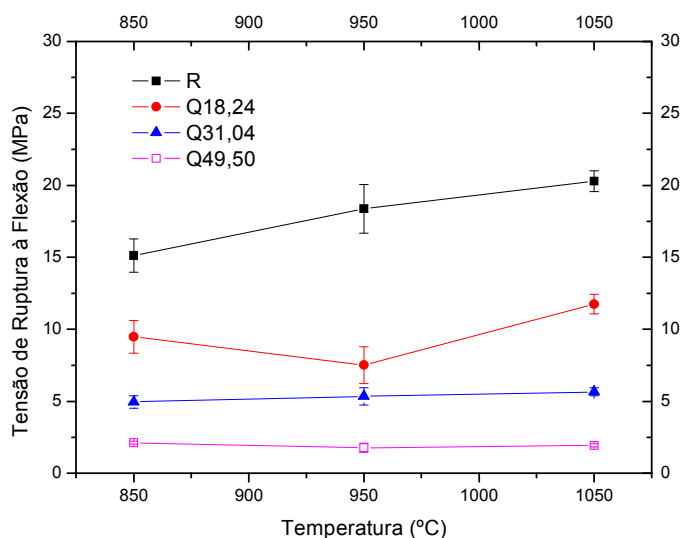


Figura 4.27: Tensão de ruptura à flexão das formulações R; Q18,24; Q31,04 e Q49,50.

No que se refere à Figura 4.27, os valores da tensão de ruptura à flexão de todas as formulações foram inferiores aos encontrados na formulação padrão R. No caso das formulações Q31,04 e Q49,50 observou-se semelhança entre o comportamento das mesmas, os quais permaneceram praticamente constante. Já o comportamento da formulação Q18,24 demonstrou-se divergente do comportamento da formulação padrão R, no intervalo de 850 °C a 950 °C, tendo os seus valores ascendentes a partir de então.

Assim como nas formulações do grupo M, a diminuição na resistência à flexão também ocorre devido ao fato do quartzo se comportar como uma carga inerte.

4.9 - CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DO PRODUTO FINAL

A caracterização microestrutural do produto final foi realizada apenas nas formulações com adição conjunta de feldspato potássico e de quartzo, uma vez que estas formulações apresentaram o pior desempenho nas propriedades tecnológicas.

4.9.1 – ANÁLISE POR DRX

A Figura 4.28 apresenta o difratograma da formulação com 13,43 % de feldspato potássico e 25,25 % de quartzo e da formulação com 12,57 % de feldspato e 27,66 % de quartzo, sinterizadas na temperatura de 1050 °C, com isoterma de 30 minutos.

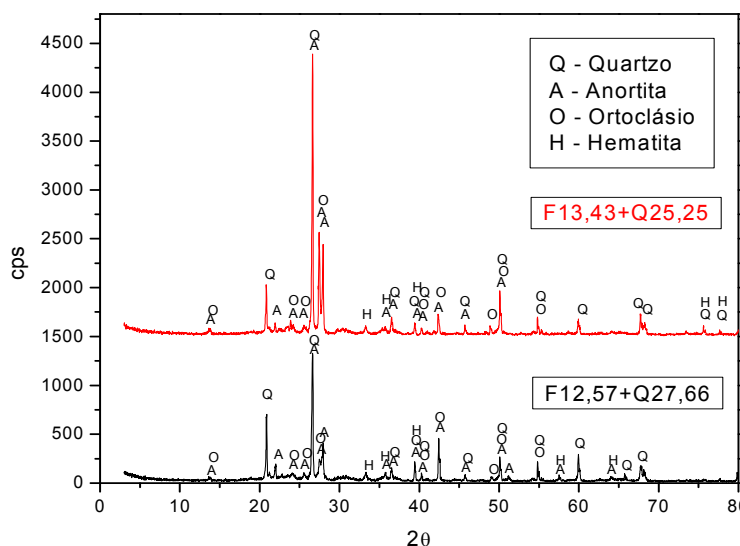


Figura 4.28: Difratograma das formulações F13,43+Q25,25 e F12,57+Q27,66.

De acordo com o difratograma da formulação com 13,43 % de feldspato potássico e 25,25 % de quartzo (Fig. 4.28), observa-se que a maioria das fases identificadas estão sobrepostas, verifica-se também que os picos de maior intensidade estão associados a sobreposição das fases anortita $[\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)]$, ortoclásio $[\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)]$ e quartzo (SiO_2), podendo ainda identificar-se a presença de picos de intensidade menores, também sobrepostos da hematita (Fe_2O_3) e do quartzo. A formulação com 12,57 % de feldspato e 27,66 % de quartzo apresenta difratograma bastante similar ao da formulação anteriormente discutida, diferindo apenas em relação à intensidade dos picos e a ausência de alguns picos sobrepostos de pequena intensidade das fases referentes a hematita, quartzo e anortita.

4.9.2 – ANÁLISE POR MEV

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada para analisar a superfície de fratura e realizar uma análise quantitativa dos elementos das formulações com adição conjunta de feldspato potássico e de quartzo, sinterizadas na temperatura de 1050 °C, com isoterma de 30 minutos.

4.9.2.1 – ANÁLISE MICROESTRUTURAL DA SUPERFÍCIE DE FRATURA

As Figuras 4.29, 4.31, 4.30 e 4.32 apresentam as micrografias da superfície de fratura da formulação com 13,43 % de feldspato potássico e 25,25 % de quartzo, sinterizada a 1050 °C, com patamar de 30 min e taxa de aquecimento de 5 °C/min, sendo as duas primeiras sem ataque e as demais com ataque. O ataque foi realizado com o intuito de visualizar melhor a microestrutura do material.

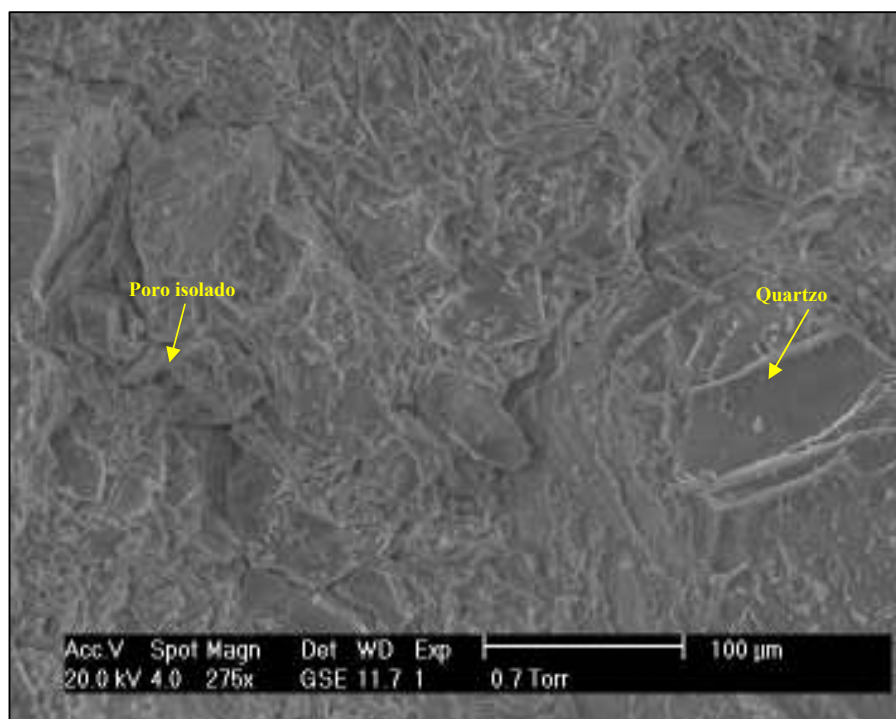


Figura 4.29: Micrografia da superfície de fratura da formulação com 13,43 % de feldspato potássico e 25,25 % de quartzo, sem ataque.

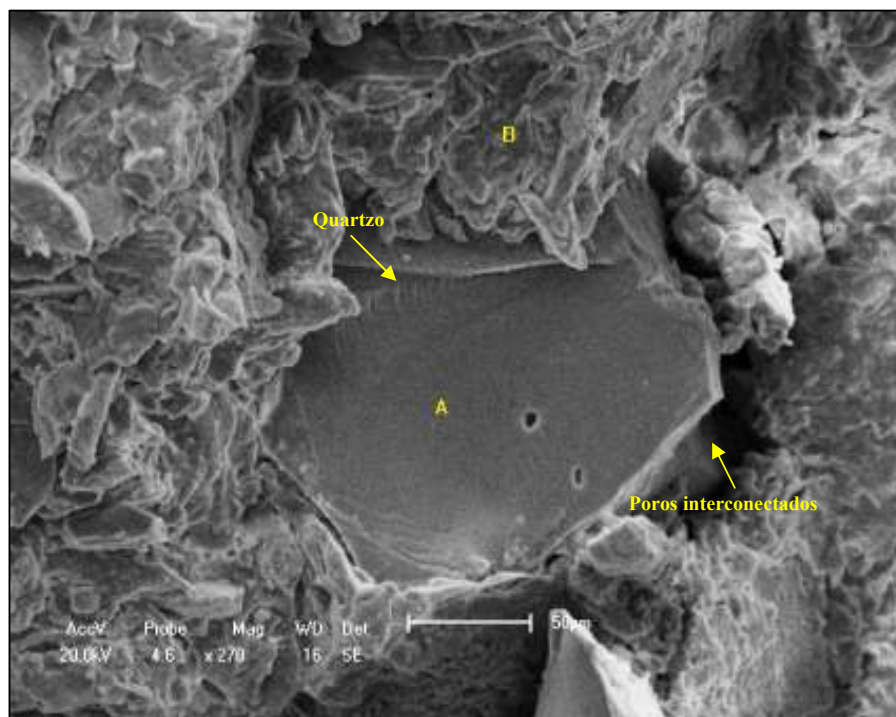


Figura 4.30: Micrografia da superfície de fratura da formulação com 13,43 % de feldspato potássico e 25,25 % de quartzo, atacada com ácido fluorídrico (HF) a 2 %.

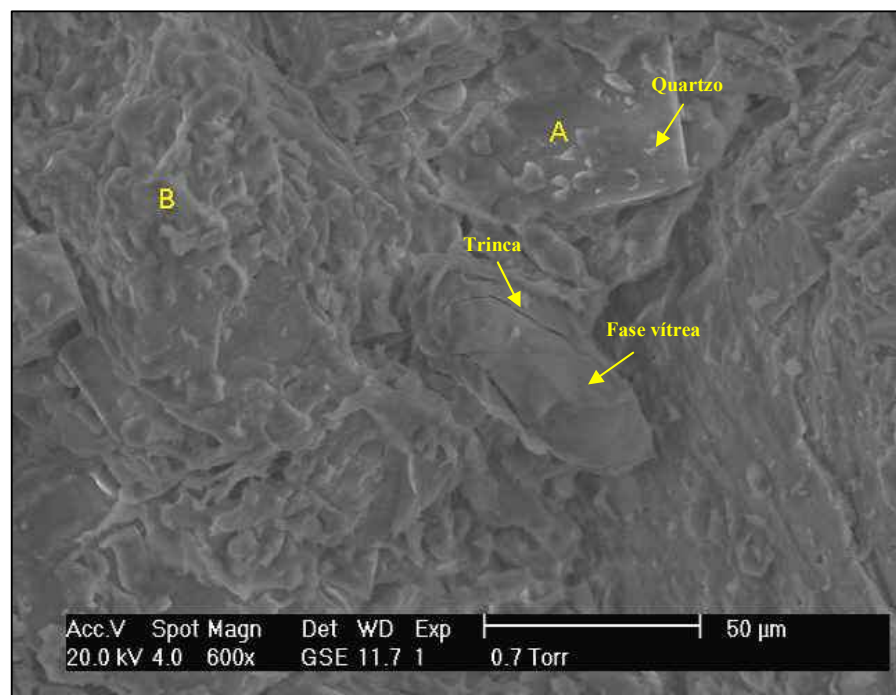


Figura 4.31: Micrografia da superfície de fratura da formulação com 13,43 % de feldspato potássico e 25,25 % de quartzo, sem ataque.

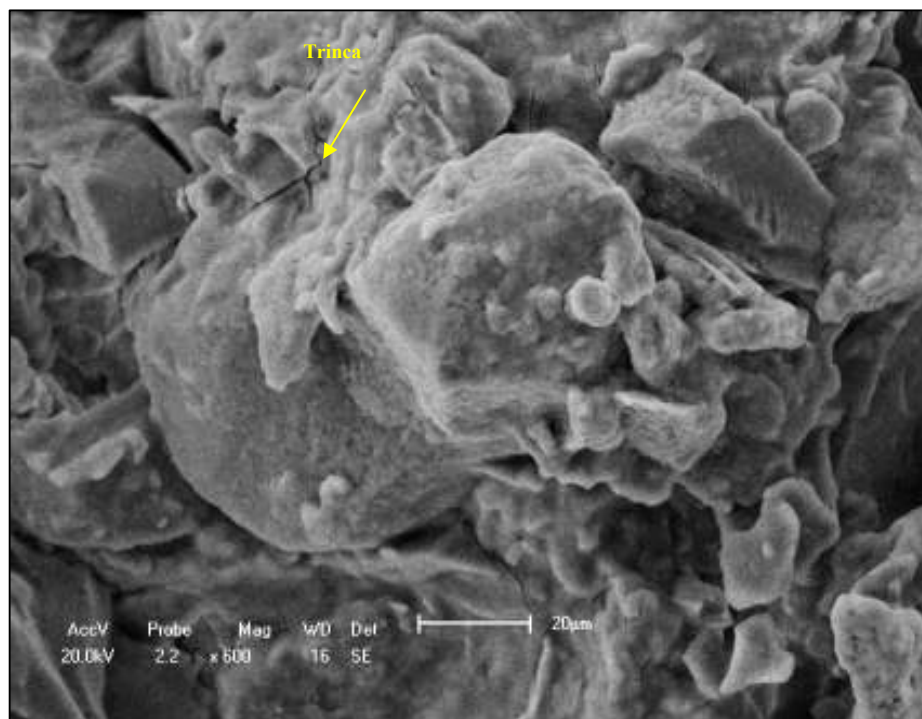


Figura 4.32: Micrografia da superfície de fratura da formulação com 13,43 % de feldspato potássico e 25,25 % de quartzo, atacada com ácido fluorídrico (HF) a 2 %.

Realizando-se uma análise comparativa entre as micrografias 4.29 e 4.30 pode-se perceber que a superfície da amostra é rugosa, devido a presença de quartzo, e isto ocorre porque os grão de quartzo permaneceram inertes durante a sinterização, ou seja, não reagiram. Além disso, verifica-se a presença de poros isolados na microestrutura.

Observando-se ainda a Fig. 4.30 visualiza-se melhor outra característica importante nesta micrografia como a presença de poros interconectados em torno da partícula de quartzo. No resfriamento ocorre a transição do quartzo da fase β para a α , provocando uma redução no seu volume, fazendo com que o espaço antes ocupado pela partícula de quartzo fique vazio.

Comparando-se as micrografias 4.31 e 4.32 pode-se visualizar ainda o surgimento de trincas que resultam de tensões internas no material que possivelmente foram promovidas pela presença de poros fechados, em decorrência da formação de fase líquida gerada pela presença do fundente. Estes defeitos resultam na diminuição da resistência mecânica e expansão no corpo cerâmico, que pode ser confirmada através do ensaio mecânico de resistência à flexão e retração linear de queima, respectivamente.

As regiões de fase vítrea também foram formadas pela dissolução parcial das partículas de quartzo e mantém a forma original da partícula que se dissolveu.

Tabela 4.3: Resultado quantitativo do EDS, da formulação com 13,43 % de feldspato potássico e 25,25 % de quartzo, sem e com ataque.

Elemento	Sem ataque		Com ataque	
	A (%)	B (%)	A (%)	B (%)
Carbono	----	----	6,12	5,52
Oxigênio	30,76	33,69	69,15	66,92
Sódio	1,54	2,42	0,34	0,82
Magnésio	1,66	1,58	0,28	0,86
Alumínio	8,9	11,91	1,27	6,11
Silício	47,12	37,15	21,34	9,31
Potássio	2,91	8,34	----	0,87
Cálcio	----	----	0,53	3,01
Titânio	----	----	----	0,41
Ferro	7,1	4,91	0,97	6,17
Total	100	100	100	100

De acordo com a Tabela 4.3 pode-se observar o resultado do EDS nos pontos A e B da amostra sem e com ataque, identificando-se que elementos com maior porcentagem, nestas micrografias são o alumínio, o silício, o potássio e o oxigênio. O silício e o oxigênio estão associados a presença da sílica e do feldspato potássico, enquanto que o potássio e o alumínio estão associados apenas a presença do feldspato potássico. Estes resultados estão condizentes com as fases cristalinas identificadas no DRX desta formulação (Fig. 4.28).

As Figuras 4.33, 4.35, 4.34 e 4.36 apresentam as micrografias da superfície de fratura da formulação com 12,57 % de feldspato potássico e 27,66 % de quartzo, sinterizada a 1050 °C, com patamar de 30 min e taxa de aquecimento de 5 °C/min, sendo as duas primeiras sem ataque e as seguintes com ataque. O ataque foi realizado com o intuito de visualizar melhor a microestrutura do material.

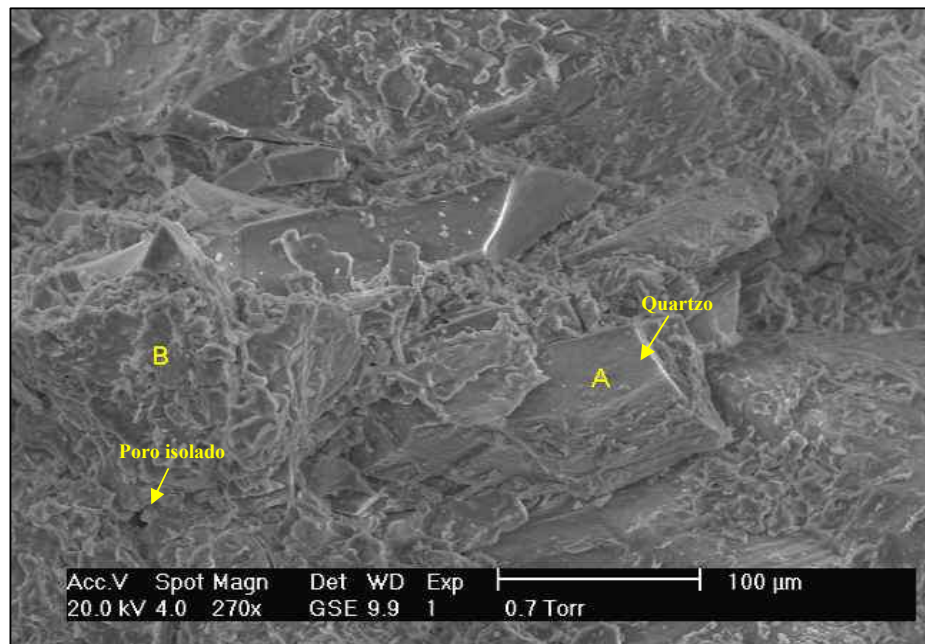


Figura 4.33: Micrografia da superfície de fratura da formulação com 12,57 % de feldspato potássico e 27,66 % de quartzo, sem ataque.

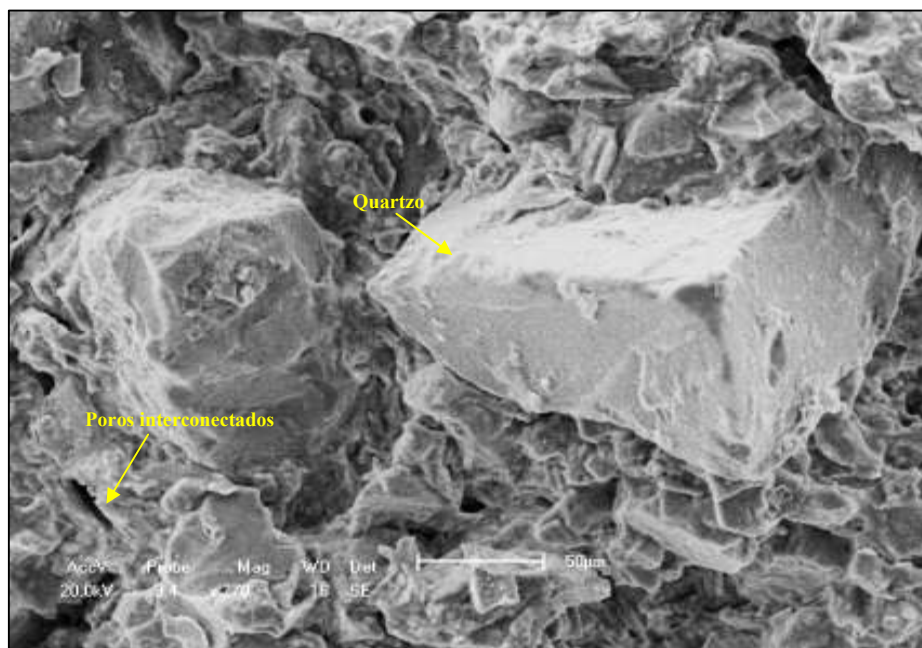


Figura 4.34: Micrografia da superfície de fratura da formulação com 12,57 % de feldspato potássico e 27,66 % de quartzo, atacada com ácido fluorídrico (HF) a 2 %.

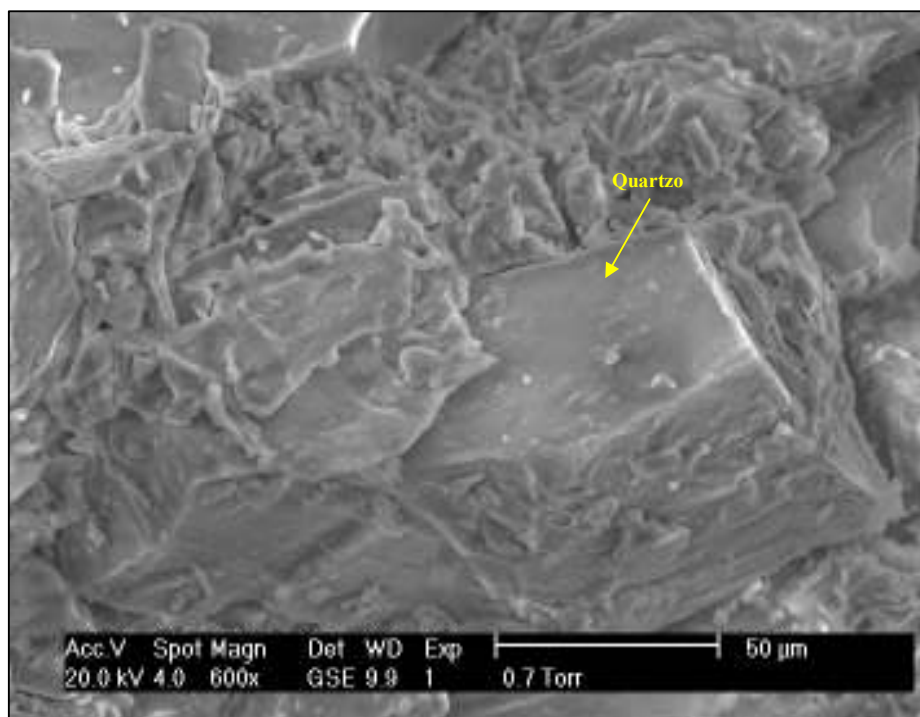


Figura 4.35: Micrografia da superfície de fratura da formulação com 12,57 % de feldspato potássico e 27,66 % de quartzo, sem ataque.

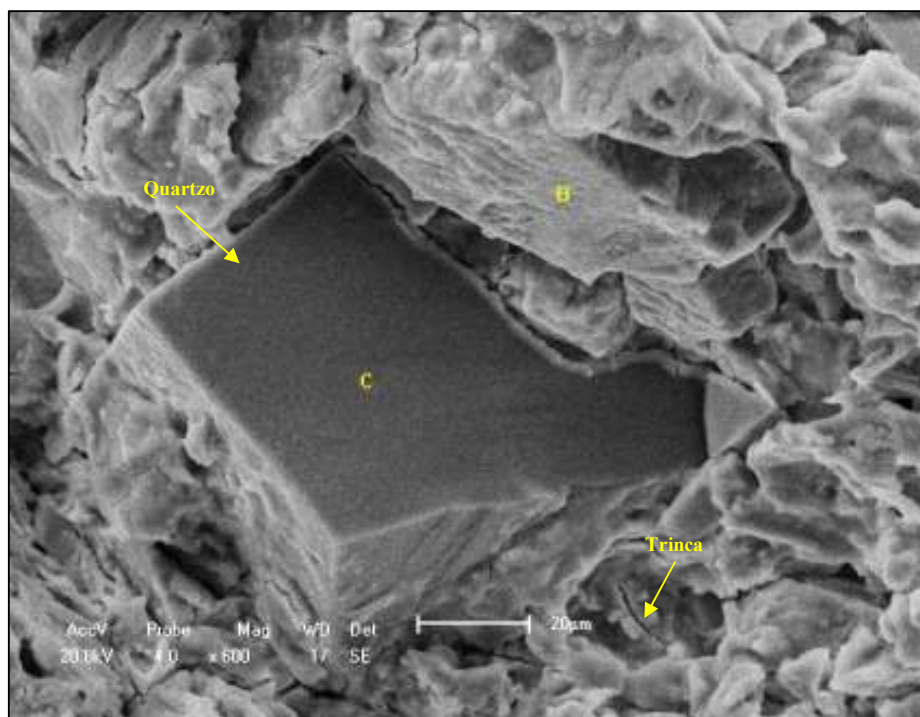


Figura 4.36: Micrografia da superfície de fratura da formulação com 12,57 % de feldspato potássico e 27,66 % de quartzo, atacada com ácido fluorídrico (HF) a 2 %.

Analisando-se as Figs. 4.33, 4.34, 4.35 e 4.36 pode-se visualizar que a superfície da amostra é rugosa, apresenta poros isolados, poros interconectados e trincas, percebe-se também que os grão de quartzo permaneceram inertes durante a sinterização, ou seja, não reagiram, assim como na formulação anterior. No entanto, verifica-se que existe uma quantidade maior destes grãos na superfície da amostra e uma quantidade menor de poros, que possivelmente estão associados com o aumento do percentual de quartzo e diminuição do percentual de feldspato potássico, respectivamente. Esta elevação no percentual de quartzo promove um aumento na quantidade de vazios, devido a transição do quartzo da fase β para a α , resultando em uma diminuição na resistência maior do que na formulação anterior, que pode ser confirmada através do ensaio mecânico de resistência à flexão.

Ainda, comparando com a formulação anterior verifica-se que o aumento no percentual de quartzo promove o aparecimento de regiões mais densas, ou seja, ocorreu um aumento na formação de fase vítrea. E assim como na formulação anterior, possivelmente a presença de trincas também está associada ao fundente.

Tabela 4.4 - Resultado quantitativo do EDS, da formulação com 12,57 % de feldspato potássico e 27,66 % de quartzo, sem e com ataque.

Elemento	Sem ataque		Com ataque	
	A (%)	B (%)	B (%)	C (%)
Carbono	----	----	5,73	2,01
Oxigênio	34,12	29,37	70,75	79,09
Sódio	1,38	1,98	0,79	0,27
Magnésio	1,32	1,97	0,51	0,18
Alumínio	5,44	11,71	5,5	0,33
Silício	50,8	29,67	9,33	18,12
Potássio	2,06	4,56	1,25	----
Cálcio	----	5	3,64	----
Ferro	4,88	15,75	2,5	----
Total	100	100	100	100

De acordo com a Tabela 4.4 pode-se observa o resultado do EDS nos pontos A e B da amostra sem ataque e os pontos B e C da amostra com ataque, identificando-se que elementos com maior porcentagem, nas duas micrografias são o alumínio, o silício, o potássio e o oxigênio. O silício e o oxigênio estão associados a presença da sílica e do feldspato potássico, enquanto que o potássio e o alumínio estão associados apenas a presença do feldspato potássico. Estes resultados também estão condizentes com as fases cristalinas identificadas no DRX desta formulação (Fig. 4.28).

4.10 – AJUSTE DO MODELO DAS VARIÁVEIS RESPOSTA

As Tabelas 4.5 e 4.6 apresentam os resultados do ajuste do modelo de regressão linear múltipla para retração linear de queima, absorção de água e tensão de ruptura à flexão das formulações do grupo M e R.

Através dos modelos de regressão ajustados obteve-se a estimativa do valor médio de cada propriedade, quando as variáveis independentes (argilomineral, fundente e quartzo) assumem determinados valores, e assim recomendar a formulação adequada para cada propriedade.

As variáveis independentes fundente e quartzo não estão presentes em todos os modelos de regressão linear, pois não apresentaram efeito significativo, ou seja, elas não são necessárias para explicar a variabilidade nas variáveis dependentes (retração linear de queima, absorção de água e tensão de ruptura à flexão).

O ajuste do modelo de regressão linear múltipla para a retração linear de queima, absorção de água e tensão de ruptura à flexão foi realizado para as temperaturas de 850 °C, 950 °C e 1050 °C, sendo selecionado o modelo com o maior R^2 e no caso de proximidade nestes valores seleciona-se o modelo com a menor temperatura, por ser economicamente mais viável.

Tabela 4.5: Modelo de regressão linear múltipla estimado, para as formulações do grupo M.

Propriedade (Y _i)	Modelo de regressão linear múltipla	Temperatura	R ²	Resposta Estimada	Formulação recomendada
RL	$-0,78 + 0,014A - 0,006Q$	850 °C	79,5 %	0,14	M
AA	$11,12 - 0,08A - 0,012Q$	950 °C	85 %	5,14	M1
TRF	$-4,26 + 0,21A$	950 °C	66 %	12,61	M1

A – Argilominerais; F – Fundentes e Q – Quartzo

O maior valor de R^2 , para a retração linear de queima, foi obtido pela menor temperatura de sinterização e através deste coeficiente pode-se constatar que 79,5 % da variação total desta propriedade está associada ao argilomineral e ao quartzo.

Através do modelo de regressão linear múltipla ajustado obteve-se a estimativa da média da retração linear de queima (0,14 %), sendo este o menor valor para esta propriedade dentre as formulações propostas, tendo sido obtido pela formulação padrão M (composta por 68,01 % de argilominerais; 25,13 % de fundentes e 6,86 % de quartzo) a 850 °C.

Os maiores valores de R^2 para a absorção de água e tensão de ruptura à flexão foram obtidos na temperatura de 950 °C. De acordo com o R^2 do modelo da absorção de água verifica-se que 85 % da variação total desta propriedade está associada ao argilomineral e ao quartzo, e 66 % da variação total da tensão de ruptura à flexão está associada apenas ao argilomineral.

As estimativas da média para absorção de água (5,14 %) e para tensão de ruptura à flexão (12,61 MPa), foram obtidas através do modelo de regressão linear múltipla ajustado, sendo estes o menor e o maior valor para as respectivas propriedades, dentre as formulações estudadas, tendo sido obtidos pela formulação M1 (composta por 78,67 % de argilominerais; 16,75 % de fundentes e 4,57 % de quartzo) a 950 °C. Sendo assim, entre as formulações estudadas estas apresentaram o melhor comportamento. As estimativas da média destas propriedades também foram obtidas através do modelo de regressão linear múltipla ajustado.

Tabela 4.6: Modelo de regressão linear múltipla estimado, para as formulações do grupo R.

Propriedade (Y _i)	Modelo de regressão linear múltipla	Temperatura	R ²	Resposta Estimada	Formulação recomendada
RL	- 096 + 0,016A – 0,005Q	850 °C	92,9 %	0,3	R
AA	9,48 – 0,047A	850 °C	85,8 %	5,7	R1
TRF	-12,87 + 0,39A	1050 °C	76,5 %	18,41	R1

A – Argilominerais; F – Fundentes e Q – Quartzo

O maior valor de R^2 para a retração linear de queima, assim como na formulação do grupo M, também foi obtido pela menor temperatura de sinterização e através deste coeficiente pode-se constatar que 92,9 % da variação total desta propriedade está associada ao argilomineral e ao quartzo.

Dentre as formulações propostas deste grupo, a menor estimativa da média para a retração linear de queima (0,3 %), foi obtida pela formulação padrão R (composta por 72,3 % de argilominerais; 24,97 % de fundentes e 1,95 % de quartzo) a 850 °C. A estimativa da média desta propriedade também foi obtida através do modelo de regressão linear múltipla ajustado.

Os maiores valores de R^2 para a absorção de água e tensão de ruptura à flexão, ao contrário das formulações do grupo M, foram obtidos nas temperaturas de 850 °C e 1050 °C, respectivamente. De acordo com o R^2 do modelo de regressão linear múltipla ajustado para absorção de água e tensão de ruptura à flexão pode-se verificar que 85,8 % e 76,5 % da variação total das respectivas propriedades está associada apenas ao argilomineral.

Através do modelo de regressão linear múltipla obteve-se a estimativa da média da absorção de água (5,7 %) e a estimativa da média da tensão de ruptura à flexão (18,41 MPa), sendo estes o menor e o maior valor para estas propriedades dentre as formulações estudadas, tendo sido obtidos pela formulação R1 (composta por 80,21 % de argilominerais; 17,83 % de fundentes e 1,95 % de quartzo), nas temperaturas de 850 °C e 1050 °C, respectivamente.

As Tabelas 4.7 e 4.8 apresentam os resultados do ajuste do modelo de regressão linear múltipla com interações para retração linear de queima, absorção de água e tensão de ruptura à flexão das formulações do grupo M e R, respectivamente.

O ajuste do modelo de regressão linear múltipla com interações foi realizado com o intuito de maximizar o valor do R^2 , possibilitando desta forma a realização de predições, desde que não sejam ultrapassados os limites inferiores e superiores da porcentagem de argilominerais, fundente e quartzo utilizados neste trabalho (Tabela 3.5 e 3.6).

No caso das interações não serem significativas no modelo, então o modelo de regressão linear múltipla sem interações é adequado não só para descrever a relação entre as variáveis como também para realizar predições.

Tabela 4.7: Modelo de regressão linear múltipla com interações estimado, para as formulações do grupo M.

Propriedade (Y _i)	Modelo de regressão linear múltipla com interação	Temperatura	R ²
RL	$0,007A - 0,023Q - 0,0005A \times F$	850 °C	83,6 %
AA	$10,77 - 0,06A + 0,003Q \times F - 0,0001A \times F \times Q$	950 °C	93,1 %
TRF	$-4,26 + 0,21A$	950 °C	66 %

As interações foram significativas e resultaram na maximização do valor de R^2 , no ajuste dos modelos para a retração linear de queima e para a absorção de água. Por outro lado, para a tensão de ruptura à flexão as interações entre as variáveis independentes (argilominerais, fundente e quartzo) não foram significativas, sendo assim o modelo de regressão linear múltipla sem interações, obtido anteriormente (Tabela 4.5) é indicado também para realizar predições.

O maior valor de R^2 , para a retração linear de queima, assim como no modelo de regressão linear múltipla sem interação, também foi obtido pela menor temperatura de sinterização e através deste coeficiente pode-se constatar que 83,6 % da variação total desta propriedade está associada ao argilomineral, ao quartzo e a interação entre do argilomineral com o fundente.

No caso da absorção de água, o maior valor de R^2 , assim como no modelo de regressão linear múltipla sem interação, também foi obtido na temperatura de 950 °C. De acordo com o R^2 deste modelo verifica-se que 93,1 % da variação total desta propriedade está associada ao argilomineral, a interação do quartzo com o fundente e a interação entre o argilomineral, o fundente e o quartzo.

Tabela 4.8: Modelo regressão linear múltipla com interações estimado, para as formulações do grupo R.

Propriedade (Y_i)	Modelo de regressão linear múltipla com interação	Temperatura	R^2
RL	$-1,02 + 0,017A + 0,011Q - 0,0004AxQ$	850 °C	96,8 %
AA	$12,35 - 0,06A - 0,0009AxF - 0,001AxQ$	850 °C	91,3 %
TRF	$-12,87 + 0,39A$	1050 °C	76,5 %

As interações foram significativas no modelo de regressão linear múltipla e resultaram na maximização do valor de R^2 , apenas para a retração linear de queima e para absorção de água, ou seja, as interações entre as variáveis independentes (argilominerais, fundente e quartzo) não foram significativas para o modelo de tensão de ruptura à flexão, sendo assim o modelo de regressão linear múltipla sem interações, obtido anteriormente para a tensão de ruptura à flexão (Tabela 4.6) é adequado para realizar predição.

O maior valor de R^2 para a retração linear de queima foi obtido pela menor temperatura de sinterização, assim como no ajuste do modelo sem interações, através deste coeficiente constata-se que 96,8 % da variação total desta propriedade está associada ao argilomineral, ao quartzo e a interação do argilomineral com o quartzo.

Para a absorção de água, o maior valor de R^2 , assim como no modelo de regressão linear múltipla sem interação, também foi obtido na temperatura de 850 °C. De acordo com o R^2 deste modelo verifica-se que 91,3 % da variação total desta propriedade está associada ao argilomineral, e a interação do argilomineral com o fundente e com o quartzo.

5 - CONCLUSÃO

Através dos resultados obtidos neste trabalho, pode-se concluir que:

Foram adicionadas as formulações do grupo M e R, caulim, quartzo e feldspato potássico em diferentes porcentagens. As formulações com adição apenas de caulim apresentaram melhoria no desempenho das propriedades tecnológicas no que refere-se a absorção de água e tensão de ruptura à flexão, enquanto que os melhores resultados para a retração linear de queima foram obtidos pelas formulações padrão M e R.

O ajuste do modelo de regressão linear permitiu identificar que a formulação com adição de 33,36 % de caulim, denominada M1 (composta por 78,67 % de argilominerais; 16,75 % de fundentes e 4,57 % de quartzo), apresentou os menores valores para a absorção de água (5,14 %) a 950 °C e os maiores valores para a tensão de ruptura à flexão (12,61 MPa) também na temperatura de 950 °C. A formulação padrão M (composta por 68,01 % de argilominerais; 25,13 % de fundentes e 6,86 % de quartzo), apresentou os menores valores para retração linear de queima (0,14 %) na temperatura de 850 °C.

Para as formulações do grupo R o ajuste do modelo de regressão linear permitiu identificar que a formulação com adição de 28,57 % de caulim, denominada R1 (composta por 80,21 % de argilominerais; 17,83 % de fundentes e 1,95 % de quartzo), apresentou os menores valores para absorção de água (5,7 %) na temperatura de 850 °C e os maiores valores para a tensão de ruptura à flexão (18,41 MPa) na temperatura de 1050 °C. A formulação padrão R (composta por 72,3 % de argilominerais; 24,97 % de fundentes e 1,95 % de quartzo), apresentou os menores valores para a retração linear de queima (0,3 %) na temperatura de 850 °C.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a viabilidade econômica da adição de caulim na produção de telhas;
- Verificar se a adição de percentuais inferiores de caulim continuam a proporcionar melhoria nas propriedades tecnológicas;
- Analisar a viabilidade do uso do rejeito obtido durante a extração do caulim para a produção de materiais de construção;
- Obter os resultados para as propriedades tecnológicas da adição de caulim em telhas, para poder comparar com as normas.

REFERÊNCIAS

- ALBUQUERQUE, F. R., SANTOS, I. M. G., LIMA, S. J. G., SANTOS-CÁSSIA, M. R., SOLEDADE, L. E. B., SOUZA, A. G., MARTINELLI, A. E. Planejamento Experimental Aplicado à Otimização de Massas Cerâmicas contendo Matérias-primas Naturais. *Cerâmica*, vol. 53, p. 300-308, 2007.
- ANICER - Associação Nacional da Indústria Cerâmica. Dados do Setor. Disponível em <http://www.anicer.com.br>. Acesso em 30 de Julho de 2008.
- ANFACER - Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimento. Disponível em: <http://www.anfacer.org.br>. Acesso em 13 de Fevereiro de 2008.
- ARAÚJO, J C., ASSIS, J. T., MONINE, V. I., BERTOLINO, L. C. Caracterização da Microestrutura de Caulinitas pela Difração de Raios X. *Revista Matéria*, vol. 11, n. 3, p. 361-371, 2006.
- AZEVEDO, P. R. M. Modelos de Regressão Linear. Editora da UFRN, 2001, 191p.
- BARBA, A., FELIU, C. Matéria primas para la fabricación de soportes de baldosas cerâmicas. 1ed. Castellón: Instituto de Tecnologia Cerâmica – AICE, 1997, 290p.
- BIFFI, G. O grês porcelanato: manual de fabricação e técnicas de emprego. 3ª ed. São Paulo: Faenza Editrice do Brasil Ltda, 262p., 2002.
- CABRAL JÚNIOR, M, NOTTA, J. F. M., ALMEIDA, A. S., TANNO, L. C. Argilas para Cerâmica Vermelha. In: Rochas e Minerais Industriais – Usos e Especificações – LUZ, A. B., LINS, F.F. Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) - do Ministério da Ciência e Tecnologia – (MCT), p. 583-605, Rio de Janeiro, 2005.
- COELHO, J. M., SUSLICK, S. B., SOUZA, M. C. A. F. Uma Abordagem sobre a Indústria do Feldspato no Brasil. *Revista Cerâmica Industrial*, vol. 5, n. 1, p. 37-42, jan/fev, 2000.

- DANA, J. D. Manual de Mineralogia, 3º ed. revisada. e atual. Livros Técnicos e Científicos Editora S. A.: Rio de Janeiro, 152p., 1976.
- DEMBSKY J. Rocks. Disponível em <http://www.dembsky.net/rocks/>. Acesso em 15 de Fevereiro de 2008.
- FOX, J. Applied Regression Analysis, Linear Models and Related Methods. SAGE Publications, 597p., 1947.
- GOMES, C. F. Argilas o que são e para que servem. Lisboa: Fundação Calouste Gulbekian, 449p., 1986.
- GRIM, R. E. Clay Mineralogy. New York: McGraw-Hill, Geological Science Series 29p., 1958.
- GRIM, R. E. Applied Clay Mineralogy. New York: McGraw-Hill, 422p., 1962.
- GRIMSHAW, R. W. The Chemistry and Physics of Clays and Allied Ceramic Materials, 4ª ed. Editora: Ernest Benn Limited, 1024p., 1971.
- ISATIS CO, D. Disponível em <http://www.darvishisatis.com/english/>. Acesso em 15 de Fevereiro de 2008.
- LEPREVOST, A. Química Analítica dos Minerais. Livros Técnicos e Científicos Editora S. A.: Rio de Janeiro, 454 p., 1975.
- LUZ, A. B., BRAZ, E. Quartz. Série Rochas e Minerais Industriais, vol. 2, Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) - do Ministério da Ciência e Tecnologia – (MCT), 20 p., Rio de Janeiro, 2000.
- MACEDO, R. M. P. R. Aplicação da Metodologia de Planejamento de Experimentos para Formulação de Massas Cerâmicas para Telhas. 2007. 103f.. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, Rio Grande do Norte, 2007.

MICROCEL – Pisos de concreto estampado, moagem e venda de produtos minerais. Disponível em [http:// www.microcellatinoamericana.com.br/minerais.php](http://www.microcellatinoamericana.com.br/minerais.php). Acesso em 15 de Fevereiro de 2008.

NETER, J. et al. Applied linear regression models. 5ª ed., Times Mirror Hiher Group, Inc., Boston, 2005.

NORTON, F. H. Introdução à Tecnologia Cerâmica. Tradução de Jefferson Vieira de Souza. São Paulo: Edgard Blücher, 324p., 1973.

PETRUCCI, E. G. R. Materiais de Construção. 10ª ed. São Paulo: Globo, 435p., 1995.

RAMOS, L. J. Feldspato. Balanço Mineral Brasileiro 2001. Disponível em <http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/balancomineral2001/feldspato.pdf>. Acesso em 15 de Março de 2008.

REED, J. S. Principles of Ceramics Processing. 2. ed. New York: John Wiley & Sons Inc, 658 p., 1995.

REED, S. J. B. Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology. New York, Cambridge: Cambridge University Press, 201 p., 1996.

RIELLA, H. G., FRANJNDLICH, C., DURAZZO, M. Caracterização e Utilização de Fundentes em Massas Cerâmicas. Revista Cerâmica Industrial, vol. 7, n. 3, p. 33-35, mai/jun, 2002.

SANTOS, G. R., FOGAÇA, D. S., LENZ, C. M., SALVETT, A. R. Propriedades Físicas de Corpos de Prova das Argilas do Município de Rio Verde de Mato Grosso/MS – Influência de taxa de aquecimento. Anais do 47º Congresso Brasileiro de Cerâmica, p. 635-643, 2003.

SANTOS, P. S. Ciência e Tecnologia de Argilas, vol. 1, ed. São Paulo: Edgar Blücher, 408p., 1989.

- SEBRAE. Setores Estratégicos Sebrae Minas (2005 – 2007) – Cerâmica. 14p., 2007.
- SILVA, M. R. Materiais de Construção, 2. ed. rev. São Paulo: Pini, 267p., 1991.
- SINDCERAM - Sindicato das Indústrias Cerâmicas do Rio Grande do Norte. Perfil Industrial da Cerâmica Vermelha no Rio Grande do Norte. Natal-RN, 75p., 2001. Disponível em <http://www.sindicer-rn.com.br/perfil.htm>. Acesso em 15 de Julho de 2008.
- SOUSA, L. D. A., HARIMA, E. LEITE, J. Y. P. Rejeito de Caulim de APL de Pegmatito do RN/PB – uma fonte promissora para Cerâmica Branca. Holos, vol. 3, p. 212-222, 2007.
- TABACHNICK, B., FIDELL, L. S. Using multivariate statistics 3ªed. New York: Harper Collins, 880p., 1996.
- TANNO, L. C., MOTTA, J. F. M. Panorama Setorial – Minerais Industriais. Cerâmica Industrial, vol. 5, n. 3, p. 37-40, mai/jun, 2000.
- TOMAZETTI, R. R. Análise da Produção de Cerâmica Vermelha da Região Central do Estado do Rio Grande do Sul. 2003. 190f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil)- Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, Rio Grande do Sul, 2003.
- TRIOLA, M. F. Introdução à Estatística. 7ª ed. Livros Técnicos e Científicos Editora S. A. 410p., 1997.
- VARELA, M. L., NASCIMENTO, R. M., et al. Otimização de uma Metodologia para Análise Mineralógica Racional de Argilominerais. Cerâmica, vol. 51, p. 387-391, 2005.
- VERÇOZA, E. J. Materiais de Construção I. 3ª ed. Porto Alegre: Sagra, 153p., 1987.